



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

초임계수를 이용한
티탄산 바륨 나노입자의 합성

Synthesis of Barium Titanate Nanoparticles
Using Supercritical Water

2014년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

안 기 호

요약

초임계수를 이용한 티탄산 바륨 나노입자의 합성

서울대학교 대학원

화학생물공학부

안기호

티탄산 바륨은 페로브스카이트 구조를 갖는 물질로서 강한 유전율을 가진 물질이다. 따라서 전기 소자에서 널리 쓰이고 있는데, 특히 콘덴서의 유전구간의 충전재로서 가장 많이 쓰이고 있다. 적층 세라믹 콘덴서(MLCCs)는 전기를 한 방향으로 흐르게 하고 전기를 저장하는 역할을 하며 스마트폰, 컴퓨터 등의 전기 회로에 있어 필수적인 부품이라고 할 수 있다. 최근 전자 기기의 고성능화와 소형화가 진행됨에 따라 크기는 작고 용량은 큰 적층 세라믹 콘덴서의 수요가 발달하였고, 이에 따라 주요 원료로 사용되고 있는 티탄산 바륨 분말 역시 크기가 작고 크기 분포가 고른 입자의 필요성이 대두되었다.

티탄산 바륨을 대량생산하는 대표적인 제법은 고상법이다. 하지만 고상법을 이용하여 제조한 티탄산 바륨은 입자의 크기가 고르지 않고, 크

기가 크기 때문에 이를 대체할 수 있는 다양한 제법들이 연구되었다. 초임계수열합성의 경우, 크기가 작고 고른 입자를 만들 수 있으며 전구체의 가격이 상대적으로 저렴하고 연속식으로 생산할 수 있기 때문에 대량 생산에 적합한 제법이다.

기존 문헌에서 수열합성을 이용하여 티탄산 바륨을 제조할 때의 반응 경로를 제자리 변환 메커니즘과 용해-침전 메커니즘의 두 가지로 제시하여왔다. 문헌에 따라 합성 경로가 제자리 변환 메커니즘인 경우도 있었고 용해-침전 메커니즘인 경우도 있었다. 본 연구에서는 초임계수를 반응 매개로 하여 티탄산 바륨 입자를 제조를 하였으며 바륨과 티타늄 전구체를 각각 수산화 바륨과 크기와 모양이 각각 다른 세 종류의 이산화 티타늄을 사용하였다. 합성 결과 막대기 모양의 이산화 티타늄을 전구체로 사용하였을 때, 입자의 모양이 유지되지 않고 구형의 이산화 티타늄을 전구체로 사용하였을 때와 제조된 모서리가 둥근 육면체 모양의 티탄산 바륨과 비슷한 모양을 갖는 티탄산 바륨이 합성됨을 확인하였다. 이 결과를 토대로 초임계수에서의 티탄산 바륨 합성 메커니즘은 용해-침전 메커니즘임을 확인하였다.

하지만 제조된 티탄산 바륨 입자의 크기는 전구체 분말의 표면적에 반비례하는 경향을 나타내었다. 이 결과를 토대로 티탄산 바륨의 용해-침전 메커니즘의 반응에서 전구체의 표면적이 이산화 티타늄의 용해 속도와 초기 티탄산 바륨입자의 핵의 수를 결정하기 때문에, 결국 제조되는 티탄산 바륨 입자의 크기를 결정하는 가장 중요한 요소임을 알 수 있었

다.

본 연구에서는 표면적에 따른 이산화 티타늄의 반응성 차이도 확인하였다. 표면적이 작은 이산화 티타늄을 사용하는 경우, 용해도를 높여주는 강염기의 첨가가 있어야 모든 이산화 티타늄이 티탄산 바륨으로 완전히 전환되었지만, 표면적이 큰 이산화 티타늄을 사용할 때에는 강염기의 첨가 없이 모든 이산화 티타늄이 티탄산 바륨으로 전환됨을 알 수 있었다.

주요어: 티탄산 바륨, 초임계수, 수열합성, 용해-침전 메커니즘, 크기 조절

학번: 2008-21088

목차

1. 서론	1
2. 배경 이론	3
2.1. 초임계유체	3
2.1.1 초임계유체의 특성	3
2.1.2 초임계수의 특성 및 활용	7
2.2. 티탄산 바륨	12
2.2.1 페로브스카이트 구조	12
2.2.2 티탄산 바륨	16
2.2.3 티탄산 바륨의 제조방법	26
3. 선행 연구 검토	35
4. 실험 및 분석	41
4.1. 시약 및 재료	41
4.2. 실험 장치	43
4.3. 실험 과정	48

4.3.1 이산화 티타늄의 제조	48
4.3.2 티탄산 바륨의 제조	48
4.4. 분석	52
5. 결과 및 고찰	53
5.1. 초임계 수를 이용한 티탄산 바륨의 합성	53
5.1.1. T110을 전구체로 사용한 티탄산 바륨을 합성 . . .	53
5.1.2 T25를 전구체로 사용한 티탄산 바륨의 합성 . . .	60
5.2. 합성 메커니즘 분석	62
5.2.1. 티타늄 전구체의 크기에 의한 영향	62
5.2.2. T _{NR} 전구체를 통한 티탄산 바륨의 합성 메커니즘 확인	70
5.3. 티탄산 바륨 입자의 크기 조절	79
5. 결론 및 향후 과제	85
참고 문헌	88

표 목차

표 2-1. 초임계 상태와 기체, 액체상에서의 물성 비교	6
표 4-1. 티탄산 바륨을 제조한 실험 조건	52
표 5-1 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 BET분석 결과	83

그림 목차

그림 2-1. 임계점을 갖는 물질의 상평형도	5
그림 2-1. 임계점 근처에서의 물의 주요 물성 변화 (250 atm)	11
그림 2-3. Scheme of perovskite structure	15
그림 2-4. 온도에 따른 티탄산 바륨의 격자상수 변화 . . .	18
그림 2-5. 온도 변화에 따른 티탄산 바륨의 구조 및 유전상수 변화	19
그림 2-6. 입자 크기에 따른 티탄산 바륨의 전이 온도 및 정방성의 변화	20
그림 2-7. 축전기의 도면	23
그림 2-8. 적층 세라믹 축전기(MLCCs)	24
그림 2-9. 고상법을 통한 티탄산 바륨입자의 형성 메커니즘	28
그림 3-1. 티탄산 바륨의 제자리 변환 메커니즘(in-situ transformation)	40
그림 3-2. 티탄산 바륨의 용해-침전 메커니즘(dissolution- precipitation mechanism)	41
그림 4-1. 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 투과 현미경 및 주사 현	

미경의 사진	43
그림 4-2. 용융염조	45
그림 4-3. 회분식 반응기	46
그림 4-4. 유조	47
그림 4-5. 수열합성을 위한 SUS316 압력 용기와 테플론 반응기	48
그림 5-1. 전구체로 T110을 사용하고 $[Ba]/[Ti]=1$, 반응 시간 10 분으로 하여 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과 . . .	57
그림 5-2. 전구체로 T110을 사용하고 반응 시간을 20분으로 고정한 상태에서 $[Ba]/[Ti]$ 값을 1, 1.5, 2로 변화시켜가며 제조한 티탄산 바륨 의 X선 회절분석 결과	58
그림 5-3. 전구체로 T110을 사용하고 $[Ba]/[Ti]$ 값을 2로 고정한 상태에서 반응 시간을 5, 10, 20, 30분으로 변화시켜가며 제조한 티탄 산 바륨의 X선 회절분석 결과	59
그림 5-4. 전구체로 T110을 사용하여 제조한 티탄산 바륨의 X선 회 절분석결과	60
그림 5-5. T25를 사용하여 반응 시간을 10분으로 고정한 상태에서 초기 $[Ba]/[Ti]$ 값을 1, 1.5, 2로 변화시켜가며 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과	62
그림 5-6. T110을 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 및 주 사현미경 사진	66

그림 5-7. T25를 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 및 주사 현미경 사진	67
그림 5-8. T110을 이용하여 $[Ba]/[Ti] = 2$ 조건에서 반응 시간을 변 수로 하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진	68
그림 5-9. T110을 이용하여 반응 시간 20분 조건에서 초기 $[Ba]/[Ti]$ 값을 변수로 하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진	69
그림 5-10. (a) 초임계수를 사용하여 제조한 순수한 아나타아제 (anatase) 구조로 구성된 이산화 티타늄의 투과현미경 사진 (b) (a)를 사용하여 제조한 티탄산 바륨의 주사현미경 사진	70
그림 5-11. T_{NR} 을 전구체로 하여 제조한 티탄산 바륨 입자의 투과현 미경 사진	75
그림 5-12. T110을 전구체로 하여 $[Ba]/[Ti] = 2$, 10분 조건에서 제 조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진	76
그림 5-13. T110을 전구체로 하여 $[Ba]/[Ti] = 2$, 10분 조건에서 제 조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진	77
그림 5-14. T_{NR} 을 전구체로 사용하여 120 °C, 150 °C, 170 °C 에서 16시간동안 일반 수열합성법으로 제조한 티탄산 바륨의 주사현미경 사진	78
그림 5-15. T_{NR} 을 전구체로 사용하여 120 °C, 150 °C, 170 °C 에서 16시간동안 일반 수열합성법으로 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석	

결과	79
그림 5-16. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 를 전구체로 하여 합성한 티탄산 바륨의 x선 회 절 분석결과 및 주사현미경 사진	84
그림 5-17. 용해-침전 효과와 이산화 티타늄 전구체의 표면적에 따 라 제조되는 티탄산 바륨 입자의 크기 조절 원리	85

1. 서론

나노입자란 입자의 한 개 이상의 면이 1~100 nm 의 크기를 갖는 작은 입자를 지칭하는 말이다. 무기나노입자의 경우, 일반적 크기의 입자에 비해 표면적이 매우 크고, 또한 양자크기효과(quantum size effect)의 영향으로 인하여 전기적, 광학적, 자기적, 화학적, 촉매적, 물리적 물성 등의 성질이 매우 뛰어나다. 따라서 무기나노입자를 제조하는 다양한 제법과 활용에 대해서 연구가 활발히 이루어져왔다. 제조된 무기나노입자의 뛰어난 특성으로 인하여 재료기술은 급속히 발전하였으며, 현대의 고성능의 전자기기들에는 수많은 종류의 무기나노입자가 사용되고 있다.

전자기기에는 전기를 축적하고 교류전류만을 통과시키는 콘덴서가 반드시 필요하다. 이 콘덴서에는 높은 전기 용량을 축적하기 위해서 유전율(ϵ)이 높은 물질이 들어가게 된다. 티탄산 바륨 (BaTiO_3)은 유전율이 높은 대표적인 물질로서 용량이 높은 콘덴서를 제조하기 위하여 사용되고 있다.

고성능의 적층 세라믹 콘덴서 (Multi-Layer Ceramic Capacitors)를 제조하기 위해서는 입자의 크기가 작고 입자의 크기 분포가 일정한 티탄산 바륨이 사용되어야 한다. 이러한 티탄산 바륨을 제조하기 위해 고상법, 극초단파제조법, 옥살레이트법, 졸-겔법, 분무열분해법,

수열합성법 등의 다양한 제조방법이 이제까지 연구되어 왔다. 현재 생산하고 있는 티탄산 바륨의 경우 고온을 이용하여 소성하는 고상법을 통하여 제조하고 있다. 이 제법은 간단하지만 입자의 크기가 크고 균일하지 않다는 단점을 가지고 있다. 또한 최근에 도입되고 있는 옥살레이트 제법의 경우, 크기가 작고 균일한 입자의 제조가 가능하지만, 생산시간이 길고 단계가 복잡하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이를 대체 할 수 있는 방법으로 초임계수를 이용한 수열합성법이 활발히 연구되고 있다. 초임계수를 용매로 이용할 경우, 제조법이 간단하고, 짧은 시간내에 생산할 수 있으며, 제조된 입자의 크기가 작고 고르기 때문에 티탄산 바륨 나노입자를 대량생산하기 위하여 적합한 방법이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 초임계수를 이용하여 티탄산 바륨 나노입자를 제조를 시도하였다. 제조하면서 다양한 종류의 이산화 티타늄(TiO_2)를 도입하여 초임계수에서의 합성 메커니즘에 대하여 분석하였으며, 또한 이산화 티타늄 의 표면적과 제조된 티탄산 바륨의 크기에 대한 연구를 진행하여 티탄산 바륨의 입자크기를 조절할 수 있는 방법에 대하여 조사하였다.

2. 배경 이론

2.1 초임계 유체

2.1.1. 초임계 유체의 특성

일반적으로, 모든 화합물은 기체, 액체, 고체의 세 가지 상을 갖는다. 고체는 분자 배열이 일정하고 고정되어 있으며, 그 모양과 형태를 유지한다. 액체의 경우, 분자의 배열이 유동적이지만 자유도가 크진 않으며, 형태는 외부에 의해 계속해서 변화하지만 밀도는 일정하다. 기체는 고체나 액체와는 달리 분자의 운동이 굉장히 활발하며 밀도와 점도가 굉장히 낮고, 일정한 형태를 지니지 않는 상태이다. 이때, 유체의 온도를 계속 높여도 액상을 유지하는 압력과 분자의 운동에너지와 분자의 최대 인력이 동일한 온도가 존재하는데, 이 지점을 “임계점”이라고 하며, 임계점 이상의 온도와 압력을 갖는 유체를 “초임계유체”이라고 한다[1]. 일반적으로 모든 물질은 임계점을 가지며, 그림 2-1의 상평형도와 같은 상변이를 보인다. 하지만 임계점이 되기 전에 열분해가 되거나 변형이 되는 물질들도 존재하기 때문에 모든 물질이 초임계 유체로 활용될 수는 없다.

초임계 유체는 밀도는 액체와 비슷하나 점도는 기체와 비슷하며 확산 계수는 그 액체와 기체 사이에 존재한다[2]. 표 2-1에 대략적인 고체, 액체, 초임계 유체의 물성 범위가 나와 있다. 이러한 물성은 온도와

압력에 따라 그 변화가 심하기 때문에, 온도와 압력을 조절함으로써 필요한 물성의 유체를 얻을 수 있다. 또한, 초임계 상태의 유체는 단일상이기 때문에 기체/액체와 같이 계면이 존재하지 않는다[3]. 이러한 점은 공정의 온도와 압력을 조절하는데 유용하다. 임계점 이하의 상태에서는 액체/기체의 계면이 존재하기 때문에 일정한 부피에서 온도에 따라 압력이 달라지지 않지만, 초임계 상태의 유체는 단일상이기 때문에 일정한 부피에서 온도가 정해지면 압력이 정해지기 때문이다.

초임계 유체의 높은 밀도와 확산계수, 낮은 점도, 계면이 존재하지 않는 점은 높은 용해도와 물질 전달을 갖게 한다. 이러한 특성을 이용하여 추출, 건조, 입자 재결정, 무기나노입자제조, 화학반응 매개체, 살균 등 다양한 공정에서 사용되고 있다. 특히, 독성이 없는 초임계 이산화탄소나 초임계수를 사용하여 기존의 독성이 높은 용매들을 대체하여 친환경적 공정을 개발하는데 활용되고 있다.

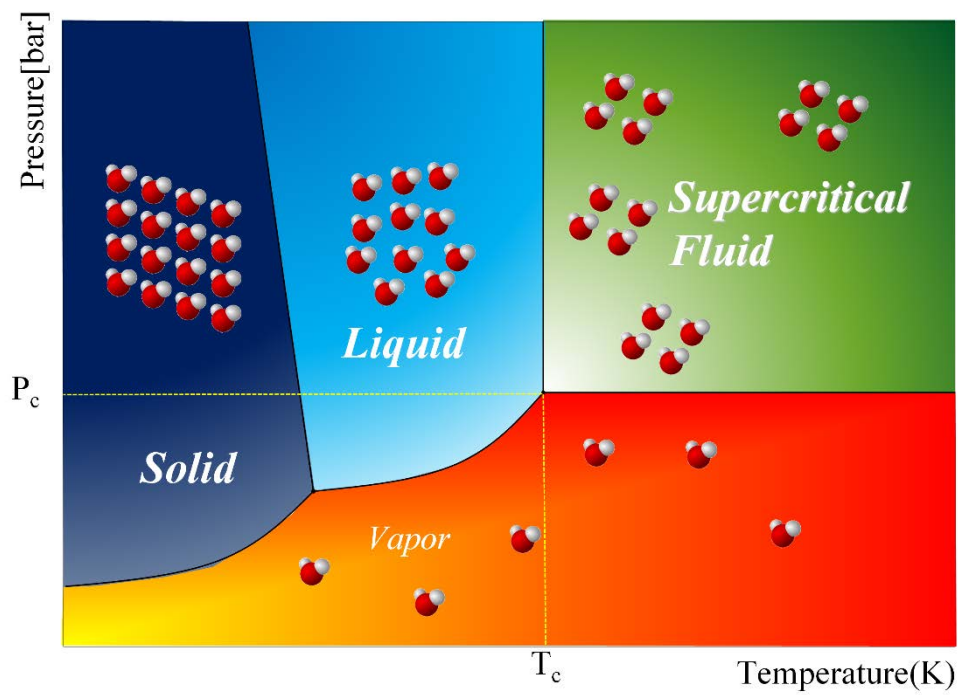


그림 2-1 임계점을 갖는 물질의 상평형도

표 2-1. 초임계 상태와 기체, 액체상에서의 물성 비교

	Liquid	SCF	Gas
Density (g/cm^3)	1	0.1 - 0.5	10^{-3}
Viscosity ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	10^{-3}	$10^{-4} - 10^{-5}$	10^{-5}
Diffusivity (cm^2/s)	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

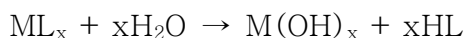
2.1.2 초임계수의 특성 및 활용

물은 지구 표면의 70%를 차지하는 물질로서, 굉장히 구하기 쉽고 인체나 환경에서 중요한 요소로서 환경친화적인 물질이다. 화학적으로 보면, 물은 극성이 매우 높은 용매이며, 이온성 물질에 대한 용해도가 높은 반면에 탄화수소와 같은 유기물질에 대한 용해도가 굉장히 낮다. 하지만 물의 온도와 압력이 점점 높아지면 물의 물성이 급격하게 변한다. 특히, 물의 임계점인 647.096 K, 22.064 MPa를 지나면서 초임계 상태가 되면 극성이 매우 낮아져 유기물과 섞일 수 있게 된다. 반면에 염화나트륨같은 액체상태의 물에 잘 녹는 이온결합 물질들에 대한 용해도는 급격히 낮아진다. 또한 초임계수는 산소와 잘 섞인다. 이러한 현상은 바로 수소결합개수의 변화에 의해 생겨난다. 물의 온도가 상승하면, 물의 분자당 수소결합 개수가 점점 감소하며[4], 이에 따라 물의 쌍극자 인력이 감소하게 되고[5], 따라서 물의 유전상수가 감소하게 된다[6, 7]. 물이 초임계 상태가 되면, 상온의 물에 비해 수소결합이 1/3 수준으로 현저하게 줄어들기 때문에 유전율이 거의 0이 된다. 이러한 유전율의 감소는 또한 물의 이온곱 상수의 급격한 감소를 의미한다. 상온의 물의 이온곱 상수는 10^{-14} 이지만, 임계점에서의 물의 이온곱 상수는 10^{-23} 이 된다. 또한 수소결합의 감소는 분자간 거리 증가를 유발하여 물의 밀도를 감소시킨다[5]. 그림 2-2에 임계점 근처에서의 물의 물성

변화에 대한 그래프를 나타내었다[8].

이러한 초임계수의 물성 변화를 활용한 다양한 공정들이 연구되었다. 대표적인 초임계수를 활용한 공정은 바로 초임계수 산화공정이다. 액체 상태의 물이 산화력을 가지고 있기는 하지만, 초임계 상태의 물은 산화력이 더 크고, 유기물에 대한 용해도가 크며, 산소의 용해도도 크다[9]. 따라서 주로 독성이 높은 유기폐기물의 산화공정에 적용되고 있다[10, 11]. 특히 탄소뿐 아니라 암모니아 등의 질소화합물이나 구리이온과 같은 금속이온까지 산화를 시킬 수 있기 때문에 광범위한 범위에서 산업적으로 공정이 적용되고 있다.

초임계수의 강한 산화력과 낮은 유전상수, 낮은 밀도는 무기산화물 나노입자 합성에 이용되고 있다. 초임계수를 이용하여 무기산화물 나노입자를 제조할 경우, 다음과 같은 금속산화물입자의 핵생성 반응이 수 초 사이에 일어난다.

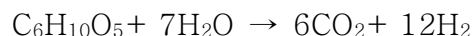


일반 수열합성법 같은 다른 무기산화물 나노입자 합성반응의 반응시간이 수 시간에서 수십 시간이 걸리는 반면에 초임계수열합성의 경우 굉장히 빠른 시간 내에 매우 작은 입자의 제조가 가능하다[12, 13]. 반응 시간이 빠르기 때문에 입자의 크기도 수 나노 수준으로 작고 고르게 제조할 수 있다. 빠른 반응시간은 또한 연속식 공정 도입이 가능하게 하기 때문에 대량생산을 하기에 유리하다. 이러한 점을

이용하여 세리아(CeO_2) [14], 산화철(Fe_2O_3) [15], 산화 아연(ZnO) [16], 산화 알루미늄(Al_2O_3) [17], 산화 구리(CuO) [18], 이산화 티타늄(TiO_2) [17], 지르코니아(ZrO_2) [19], 등의 단일금속산화물뿐 아니라, 리튬 산화 코발트(LiCoO_2) [20], 리튬 인산 철(LiFePO_4) [21], 티탄산 바륨(BaTiO_3) [22–25], 산화바륨 육산화철($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) [26] 과 같은 다중금속 산화물제조까지 다양한 종류의 금속 산화물 나노입자 합성이 연구되었다.

초임계수의 유기물에 대한 높은 용해도는 무기나노입자를 합성하는데 있어 유용하게 사용될 수 있다. 입자를 합성할 때, 입자의 전구체와 표면개질제로 사용되는 유기물을 함께 사용하여 표면개질이 입자 합성과 동시에 이루어지기 때문에 크기와 모양을 조절하기가 쉽고, 또 유기-무기 하이브리드 물질의 제조가 용이하다[27]. 이렇게 표면이 개질된 입자는 종류에 따라 극성 혹은 무극성 용매에 대한 분산성이 뛰어나기 때문에 다양한 용도로 활용할 수 있다는 장점이 있다.

초임계수에서 일어나는 가수분해 반응은 바이오매스 공정에도 적용되고 있다. 바이오매스 공정에서 가스화반응은 증기를 이용하여 진행되는데, 다음과 같은 반응식을 통해서 이루어진다.



이 공정을 진행할 때 주로 고온의 증기(< 700 °C)를 촉매와 같이 사용하였지만, 타르나 숯 같은 많은 부산물들이 생성되며, 또한 가스의 수율이 높지 않다[28–30]. 하지만, 초임계수나 임계점 근처의

아임계수에서는 수소나 알칸계열의 가스에 대한 수용이 높으며, 부산물로 생성되는 타르도 분해가 된다[31, 32]. 따라서 최근에는 증기 대신에 초임계수를 이용하여 바이오매스의 가스화반응에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

바이오매스로의 주성분인 섬유소(cellulose)로부터 포도당(glucose)이나 소중합체(oligomer) 같은 활용할 수 있는 고분자를 분리하는 공정 역시 초임계수를 이용한 가수분해 반응으로 가능하다[33, 34]. 기존 공정에서는 주로 물과 촉매를 사용하여 공정을 진행하였지만, 초임계수를 사용할 경우 촉매 없이 바이오매스 전환공정이 가능하다.

이처럼 초임계수를 이용한 공정은 기존에 사용하던 공정을 더 효율적으로 대체하는 동시에, 환경적으로 독성이 없는 물을 사용함으로써 환경친화적인 특성을 가지고 있다. 하지만, 물의 임계점이 너무 높기 때문에 실제 공정으로 적용하기가 쉽지 않다는 단점을 가지고 있다. 공정으로 적용하기 위해서는 모든 장비가 고압용으로 이루어져야 하는데, 초기 설치비용이 높다. 또한 초임계수의 강한 부식력은 고압장비의 재질 선택에 있어서도 큰 어려움을 준다[35, 36]. 특히, 초임계수 산화공정을 이용한 폐수처리 공정은 인코넬이나 하스텔로이 재질로 만들어야 하는데, 이 합금들 역시 단가가 비싸기 때문에 초기 공정비용이 높다는 단점이 있다.

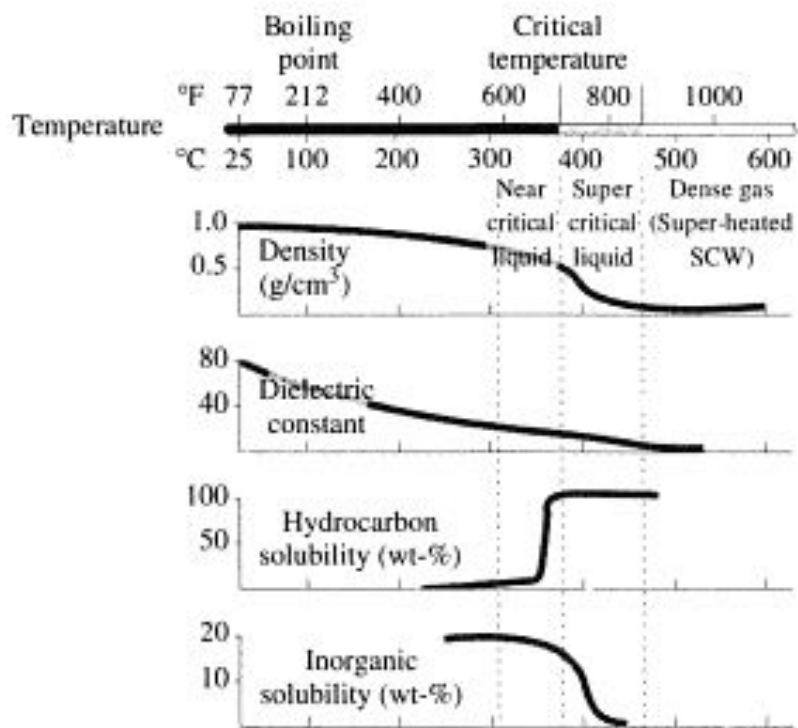


그림 2-2. 임계점 근처에서의 물의 주요 물성 변화 (250 atm)

2.2. 티탄산 바륨

2.2.1 페로브스카이트 구조 (perovskite structure)

페로브스카이트 구조는 대표적으로 ABO_3 형태를 갖는 무기입자의 구조로서 대표적으로 $CaTiO_3$ 와 동일한 구조를 지칭한다. A부분에는 희토류 혹은 알칼리 토금속이 들어가며, A와 산소는 정방 구조를 이루고 있다. 그 구조의 8면체 부분에 B가 들어가게 된다. B 부분에는 3~5 주기의 전이 금속이 들어간다. 그림 2-3에 그 구조가 상세히 묘사되어 있다.

페로브스카이트 구조를 갖는 물질들은 전기적으로 뛰어난 물리적 물성을 보인다. 정방 페로브스카이트 구조에서 산소는 두 개의 B^{3+} 이온과 180° 를 이루며 결합한다. 이 형태는 B^{3+} 와 산소 간의 초교환 관계(superexchange interaction)를 갖게 하며, 이것이 자기 모멘트(magnetic moment)의 반평행쌍극자를 형성하게 한다. 이러한 결과로 이 물질들은 약한 자발적 자기모멘트를 가지게 되며, 입방구조에서 a축이 c축 방향으로 쉽게 강자성을 띄게 된다[37, 38]. 또한 페로브스카이트 구조에서의 전기적 성질은 특정 원소 위치에 모인 최외각의 국소 전자에 의하여 결정된다. 이러한 국소화된 전자는 자발적모멘트를 계속 발생시켜 전기적 특성을 갖도록 유발한다. 자발적 모멘트가 외부적 요인이 아닌, 내부 구조로 인하여 발생하는 현상은

페로브스카이트 구조 물질에서만 볼 수 있다[39, 40].

페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 적외선, 가시광선, 자외선 등을 사용한 분광학적 연구에서도 많이 쓰이는 물질이다. A 위치의 토금속과 B 위치의 전이 금속의 종류에 따라 흡수하는 스펙트럼의 파장이 달라지기 때문에, 이러한 점을 이용하여 특정한 파장의 빛을 검출하는데 쓰이고 있다[41]. 이러한 성질들을 바탕으로 여러 가지 센서나 저장 매체, 증폭기, 연료 전지, 초전도체 등에 사용되고 있다[42].

페로브스카이트 물질은 촉매로도 사용되고 있다. LaBO_3 는 (B는 전이 금속) 일산화탄소와 메탄 등의 산화 반응과 질소산화물(NO_x)의 분해반응의 촉매로서 사용되고 있는데, 이는 페로브스카이트 물질이 구조 변이를 할 때, 구조 안의 산소 결함이 달라지면서 산화반응의 촉매로 역할을 할 수 있고, 페로브스카이트 구조가 A나 B 자리에 다른 원소들을 도핑시키기 쉽고 또 그 도핑시키는 물질의 종류나 함량에 따라 물성을 조절할 수 있기 때문이다[43-46].

페로브스카이트 물질은 광촉매로서 사용되기도 한다. 텅스텐, 탄탈륨, 니오븀, 티타늄 등을 포함하는 페로브스카이트 물질은 자외선으로부터 물을 수소와 산소로 분해하는 광촉매로서의 역할을 할 수 있다[47]. 이는 페로브스카이트 물질의 전도띠(conduction band)가 수소환원에너지보다 낮기 때문에 가능하다.[48]

이처럼 페로브스카이트 물질은 구조적 특징으로 인한 전기적, 광학적인 성질이 있으며, A, B, O 위치에 도핑하거나 결함을 만들기 용이하기

때문에 그 성질을 용도에 맞게 조절하거나 촉매로서 사용하기 쉽다는 장점이 있다. 이러한 이유로 계속해서 다양한 종류의 페로브스카이트 물질의 연구가 활발히 진행되고 있다.

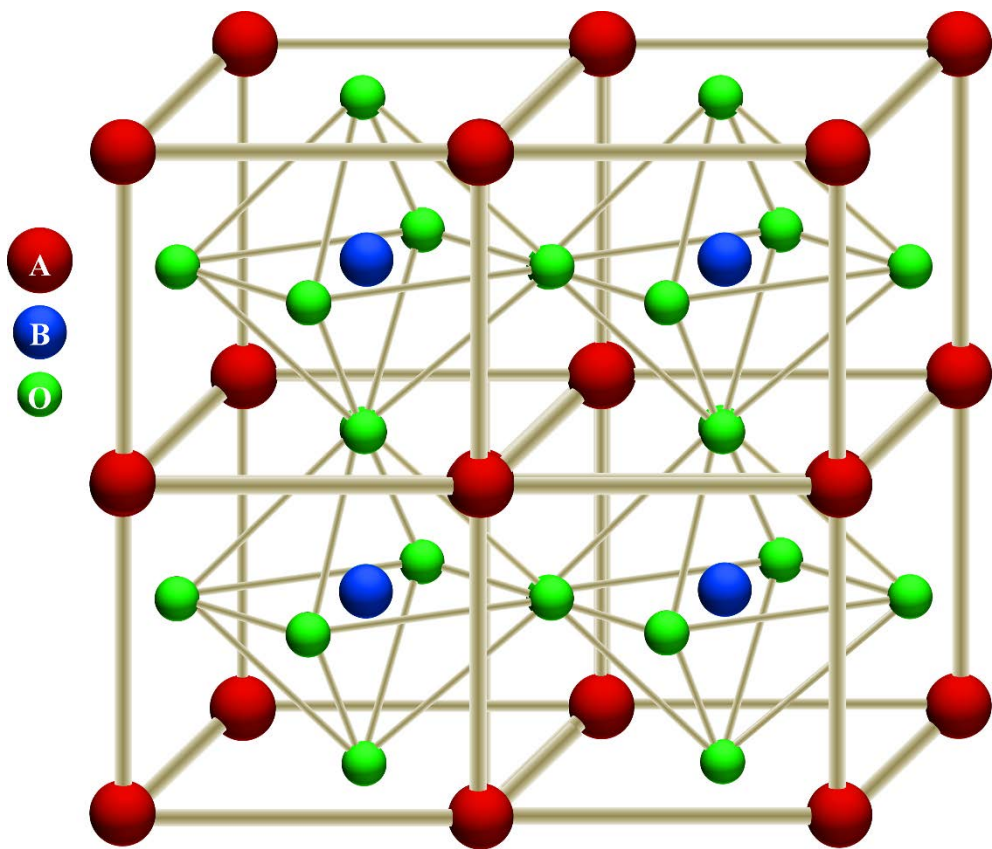


그림 2-3. Scheme of perovskite structure

2.2.2 티탄산 바륨 (BaTiO_3)

(가) 티탄산 바륨의 유전 특성

티탄산 바륨은 페로브스카이트 구조 물질 중에서도 가장 유전율(dielectric property) 이 높은 물질이다. 티탄산 바륨은 고온에서는 입방체 구조로서 상유전(paraelectric) 상태이지만, 온도가 내려가면서 세 번의 전이(입방 \rightarrow 정방, 정방 \rightarrow 사방정계, 사방정계 \rightarrow 능면체)가 발생하게 된다[49]. 그림 2-4는 티탄산 바륨의 전이 온도(curie temperature)에서 발생하는 세 방향의 격자상수의 변화를 나타내고 있다[50]. 이러한 구조의 전이는 페로브스카이트 구조에서 B와 O 이온의 위치가 약간씩 이동하게 됨에 따라 극성을 띄게 되어 강유전체가 된다. SrTiO_3 와 같은 다른 페로브스카이트 구조의 물질들도 이러한 전이 온도들이 존재하지만, 티탄산 바륨의 경우, 구조 변이가 일어나는 과정에서 Ba^{2+} 이온은 거의 이동하지 않은 채로, Ti^{4+} 와 O^{2-} 이온이 원래의 위치로부터 서로 반대 방향으로 이동하며, 이로 인하여 생기는 격자상수 a와 c의 차이값이 유전율이 가장 많이 생기는 범위 내에서 형성되기 때문에, 페로브스카이트 물질 중에서도 가장 뛰어난 유전율을 갖는다[39, 51]. 그림 2-5에는 온도에 따른 티탄산 바륨의 구조 전이와 유전상수에 대한 그래프가 있다[52, 53]. 이러한 강유전체 페로브스카이트 물질의 경우, 결정립(crystal grain)의 쌍정립계(twin

boundaries)에서 유도된 큰 압전율 (piezo property)을 갖는다[54].

Uchino는 티탄산 바륨의 물성을 결정하는 결정 구조의 상전이 온도가 입자의 크기에 의해 결정되는 현상을 관찰하였다[55]. 그림 2-6에는 입자 크기에 따른 상전이 온도의 변화와 정방성의 변화에 관한 그래프가 나타나 있다. 약 100 nm와 200 nm 사이의 입자 크기에서 티탄산 바륨의 구조가 결정되는 현상이 나타났으며[56-59], 이는 입자면의 표면장력에 의해 지름이 작아지면서 입방구조를 유지하려는 경향과, 입자 표면의 수산화 이온이 입자의 구조에 영향을 미친 것이다[56]. 따라서 입자의 정방성(tetragonality)을 유지하면서도 작은 입자를 합성하려는 연구가 계속 이루어졌다. Yoon은 졸-겔법을 통하여 티탄산 바륨을 합성할 때, 알콕사이트 형태의 전구체를 사용하고 주입하는 물의 양을 조절하여 수산화 이온이 구조를 방해하지 않도록 하여 약 30 nm 크기의 정방구조의 티탄산 바륨 입자를 제조하였고[60], Xu는 수열합성시 전구체를 염화 바륨과 사염화 티타늄을 사용하여 역시 수산화 이온을 억제하여 약 80 nm 크기를 갖는 정방구조의 티탄산 바륨 입자를 제조하였다[61]. 최근에는 초임계수열합성을 통하여 10 nm 크기의 정방구조를 갖는 티탄산 바륨 입자가 제조되었다[24].

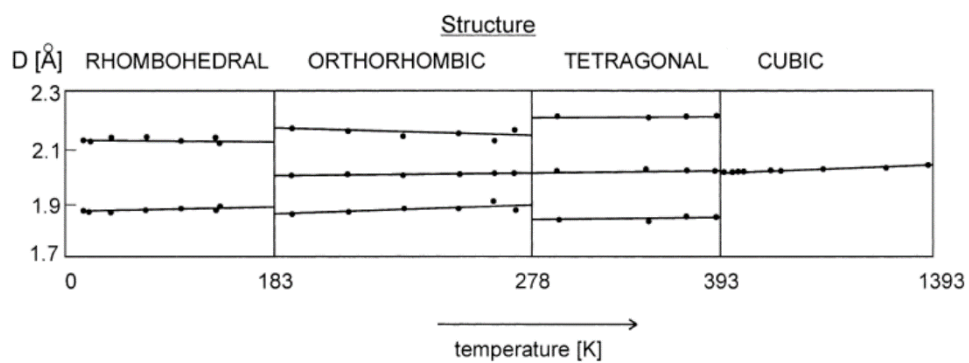


그림 2-4 온도에 따른 티탄산 바륨의 격자상수 변화

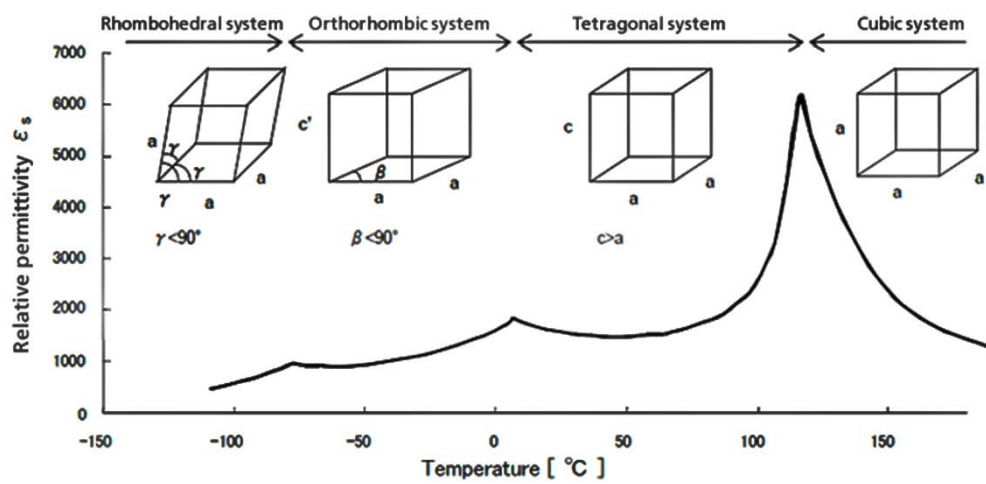


그림 2-5 온도 변화에 따른 티탄산 바륨의 구조 및 유전상수 변화

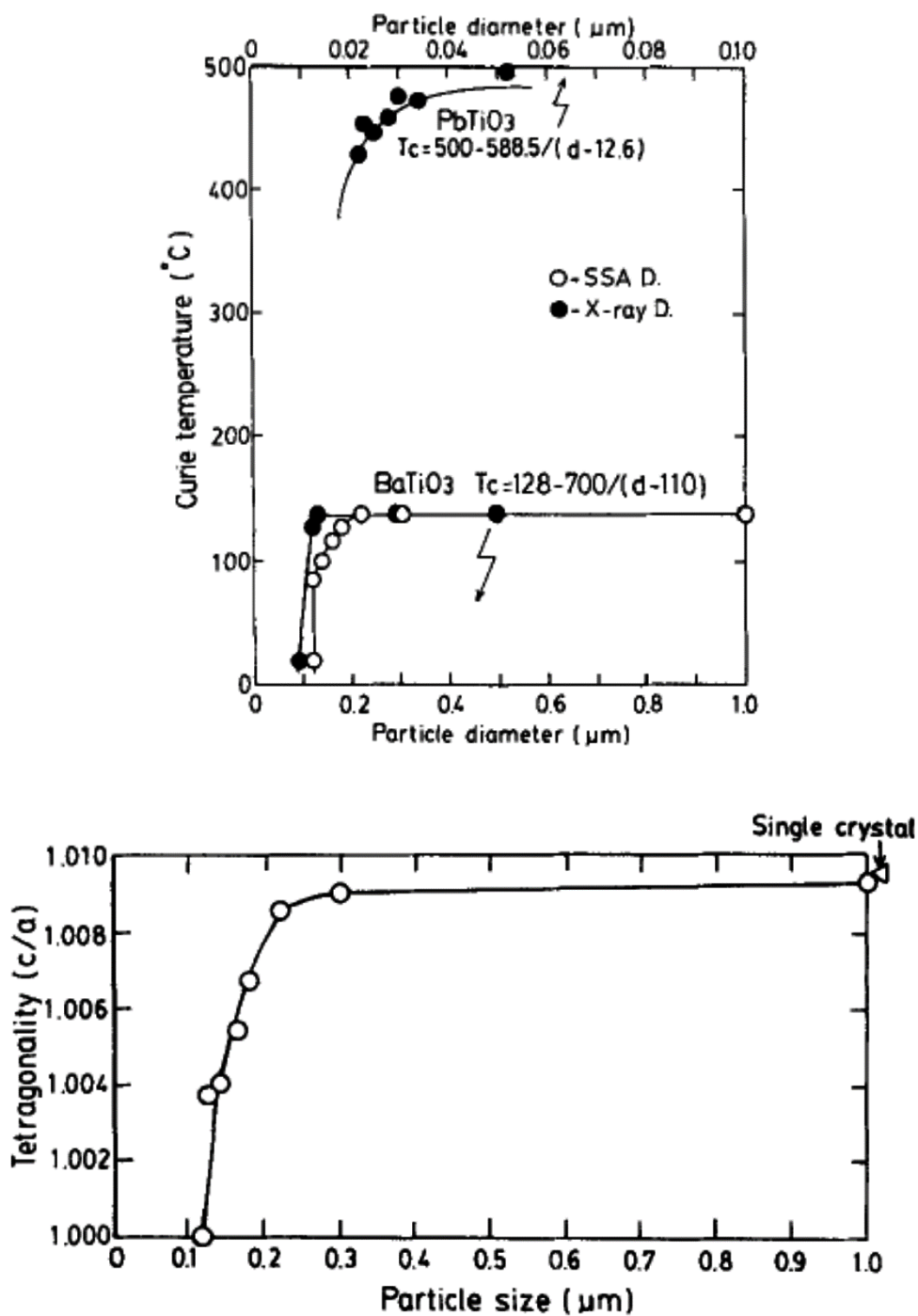


그림 2-6. 입자 크기에 따른 입자의 전이 온도 및 정방성의 변화

(나) 적층 세라믹 축전기

티탄산 바륨은 높은 유전상수를 갖는 강유전체 물질이기 때문에, 전자 소재산업에서 널리 쓰이고 있다. 대표적으로, 적층 세라믹 축전기 (Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCCs)의 주된 물질로 사용하고 있다. 축전기는 기본적으로 전기를 축적하는 장치이다. 축전기의 구조는 그림 2-7에 나와있듯이 두 개의 금속 전극이 있고 그 사이에 유전 구간(dielectric region)으로 이루어져 있다. 축전기는 유전구간에 사용하는 유전체에 따라 공기축전기, 진공축전기, 가스입축전기, 액체축전기, 종이축전기, 전해 축전기 등으로 나뉠 수 있다[62]. 콘덴서의 전극에 전압을 가하게 되면 콘덴서 안에 유전체가 전압을 가하는 전기장의 방향에 따라 전하의 배열이 규칙적이 된다. 이 분극 현상으로 인하여 한쪽 전극에는 양전하가, 다른 한쪽에는 음전하가 모이게 되어 전기를 저장하게 된다. 평행한 축전기의 양 전극에 걸린 전압(V)이 클수록 더 많은 전하량(Q)이 대전되며, 이때 대전되는 전하량과 전압 사이의 비례 상수가 바로 축전기의 전기 용량(C)이 된다($Q = CV$). 축전기의 전기 용량은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

여기에서 C는 전기용량, A는 축전기 전극의 면적, d는 전극 사이의

거리이며 ϵ 은 바로 유전체의 유전상수이다. 따라서 전기 용량을 크게 하기 위해서는 얇고 넓은 면적의 전극과 높은 유전율의 유전체가 사용된다[63]. 전극면적을 넓히기 위하여 고안된 것이 바로 적층 세라믹 축전기이다. 적층 세라믹 축전기는 전자 기기 안의 전자 회로에 가장 많이 쓰이는 부품으로 전자 기기 산업이 발전하면서 그 수요가 크게 증가하였다. 그림 2-8에 나와있듯이, 적층 세라믹 콘덴서는 다층의 내부전극과 유전체와 외부 전극으로 구성되어있다. 내부에 존재하는 다층의 단위 콘덴서를 병렬연결함으로서 용적당 전기용량을 최대화한 콘덴서라고 할 수 있다[64]. 적층 세라믹 콘덴서의 전기용량은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{(n-1)A}{d}$$

ϵ_0 는 공기의 유전율을, ϵ_r 은 유전체의 유전율을 나타내며, n 은 내부의 단위콘덴서의 적층수를 나타낸다[62]. 이 적층 세라믹 콘덴서는 스마트폰, TV, PC 등의 고성능 전기 기기의 발달로 인하여 그 수요가 크게 증가하였으며, 기기의 소형화, 경량화, 다기능화및 고성능화로 인하여 크기가 작고 전기용량이 큰 적층 세라믹 콘덴서의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 적층 세라믹 콘덴서를 제조하기 위하여 유전층의 주성분인 티탄산 바륨의 입자제어기술과 전극의 박막 성형 기술, 전극 프린팅 기술등의 연구가 이루어지고 있다.[65-67]

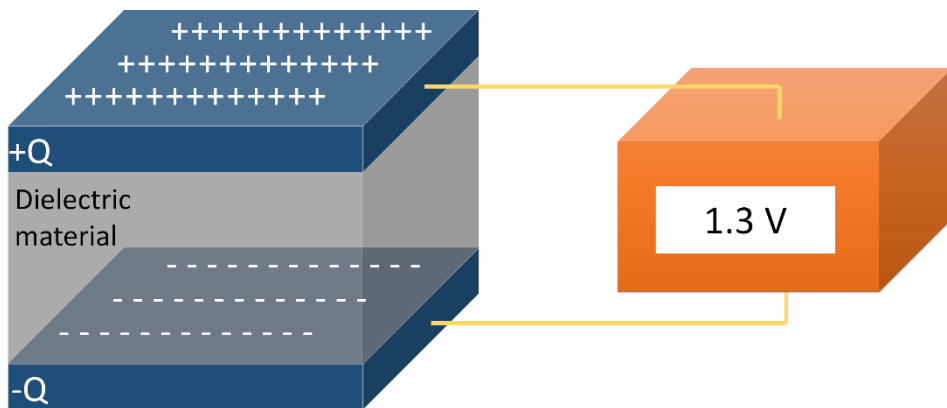


그림 2-7. 축전기의 도면

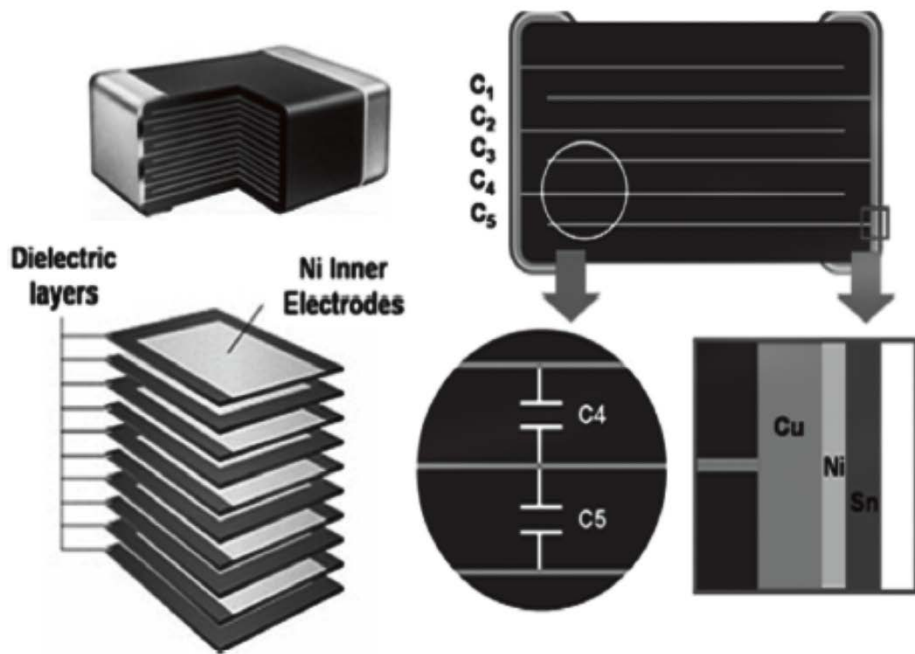


그림 2-8. 적층 세라믹 축전기(MLCCs)

(다) 티탄산 바륨의 압전 특성

압전특성(piezo property)이란, 물리적인 압력이나 뒤틀림에 의해 전기를 발생시킬 수 있는 성질을 말한다. 기존에 대표적으로 사용하던 압전물질인 PZT(lead zirconate titanate) [68, 69]는 납이 들어가기 때문에 환경적으로 문제가 된다는 단점이 있었다. 따라서 납이 들어가지 않은 압전물질의 연구가 많이 이루어져 왔다[70]. 티탄산 바륨의 압전성은 1947년 Roberts에 의해 처음 발견되었다[54]. 하지만 초기에 고상법으로 제조된 티탄산 바륨의 압전상수 d_{33} 값이 191 pC/N 정도로 PZT-5의 압전상수 374 pC/N 에 비해 값이 낮아 그 활용이 미미하였다. 하지만, 제조법과 소결방법의 발전에 따라 높은 압전상수를 갖는 물질이 만들어졌다. Ohara는 섬유모양의 티탄산 바륨을 제조하여 270 pC/N의 수치를 보였고[71], Takahashi는 수열합성법으로 제조한 티탄산 바륨 입자를 고주파 소결법으로 소결시켜 350pC/N 값을 보였으며[72], Kapraki 는 두 단계 소결법을 이용하여 460 pC/N의 압전상수를 갖는 티탄산 바륨을[73], Wada는 형판(template)을 이용하여 그레인을 성장시켜 788 pC/N의 수치를 갖는 티탄산 바륨을 제조하는데 성공하였다[74]. 이러한 압전특성을 이용하여 티탄산 바륨은 압전구동기, 센서, 변환기 등에 쓰이고 있다. 최근에는, 사람의 옷, 신발 등에 압전특성을 이용하여 충전하는 전지를 설치하여 “입는 장비(wearable device)” 에 구동력으로 쓰이는 전지를 개발하는데 주요

물질로서 사용하고 있다. 사람의 걸음이나 움직임을 이용하여 압전물질에 진동을 줌으로서 전기를 발생시키고, 그 전기를 전지에 저장할 수 있는 기술이다[75, 76].

(라) 티탄산 바륨의 PTC 써미스터 활용

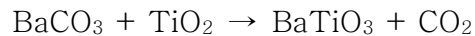
PTC (Positive Temperature Coefficient)란 온도가 올라감에 따라 물질의 전기 저항이 올라가는 물질을 지칭한다. 티탄산 바륨은 순수한 상태일 때 절연물질이지만 소량의 원자(La, Sb, Y등)를 바륨 위치에 도핑함으로서 반도체가 될 수 있다[77, 78]. 반도체가 된 티탄산 바륨에서 티타늄이온이 Ti^{4+} 와 Ti^{3+} 의 두 가지의 가수 형태가 가능하면서 전자를 운반할 수 있게 된다.

티탄산 바륨은 정방 구조에서 입방 구조로 전이되는 전이 온도가 약 130 °C 인데, 이 전이 온도는 도핑 물질의 종류와 함량으로 조절할 수 있다. 전이 온도 이상이 되면 티탄산 바륨이 정방구조가 되면서 물질의 저항이 급속하게 올라가게 된다[79]. 따라서 특정 온도 이상이 되면 전류를 즉시 차단할 수 있기 때문에 이러한 점을 이용하여 일정량 이상의 전류가 흐르지 않도록 하는 전류차단기나 난방기의 온도 조절기 등의 전자 기기의 물질로 널리 쓰이고 있다.

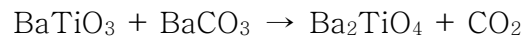
2.2.3 티탄산 바륨의 제조 방법

(가) 고상법

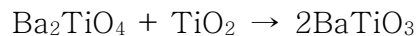
고상법으로 티탄산 바륨을 만드는 방법은 다음과 같다. 탄산 바륨(BaCO_3)와 이산화 티타늄(TiO_2) 혼합물을 용광로에 넣고 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 10 시간 소성시킨다. 고상법을 통한 티탄산 바륨 합성의 메카니즘은 그림 2-9에 상세히 묘사되어 있다[80]. 탄산 바륨과 이산화 티타늄 계면 사이에 다음과 같은 반응을 통해 티탄산 바륨 계면이 생긴다.



생성된 티탄산 바륨의 계면과 탄산 바륨 사이에는 이러한 화학 반응 역시 발생하게 된다.



위 반응이 계속해서 일어나게 됨에 따라 모든 탄산 바륨이 소모되게 되며, 생성된 Ba_2TiO_4 는 다음의 반응에 의해 티탄산 바륨이 된다.



고상법의 경우 매우 간단하고 대량생산을 할 수 있기 때문에 산업적으로 티탄산 바륨을 합성하는데 널리 쓰인 방법이다[81]. 하지만, 소성을 통해 합성된 티탄산 바륨은 크기가 매우 크고 ($>1\text{ }\mu\text{m}$), 균일도가 매우 떨어지며, 크기와 모양을 공정상으로 조절할 수 없다는

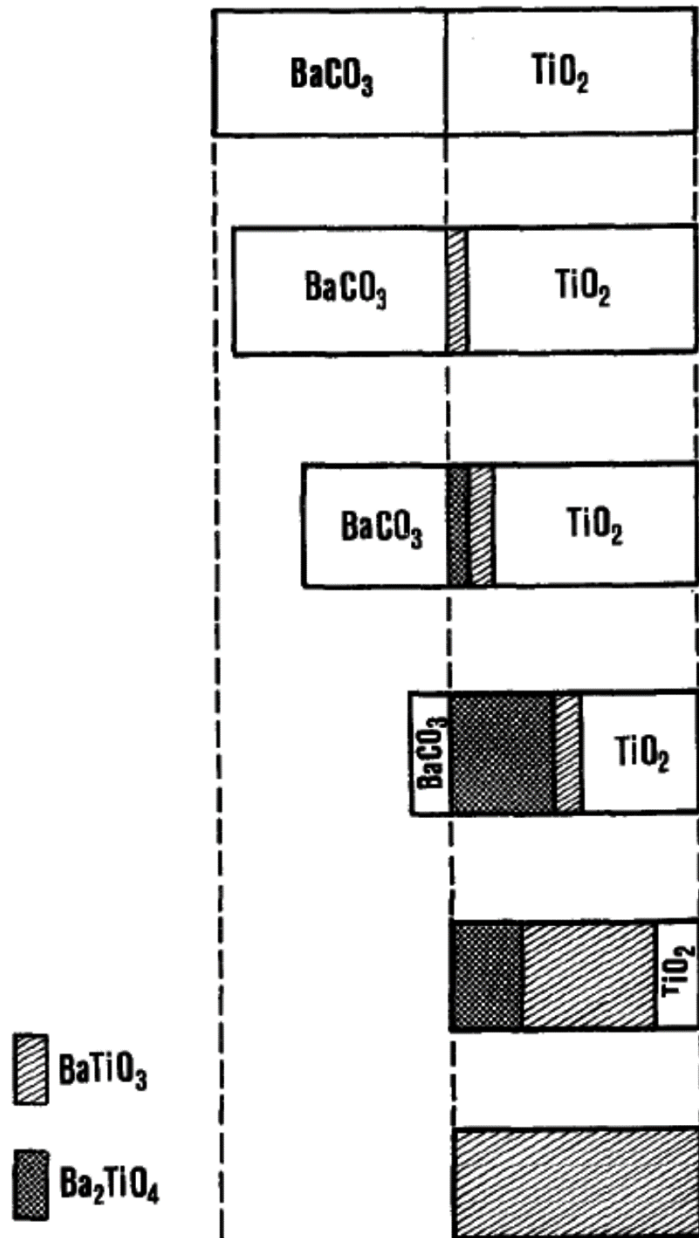


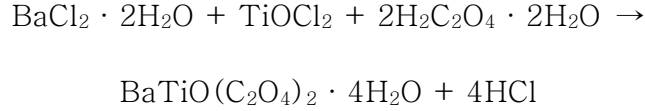
그림2-8. 고상법을 통한 티탄산 바륨입자의 형성 메커니즘

단점이 있다. 또한 고상에서 반응이 진행되기 때문에 결정구조에서 결함이 많이 생기게 된다[82]. 이러한 단점을 개선하기 위해 고상법을 시행하기 전에 탄산 바륨과 산화 티타늄을 기계적인 방법으로 처리하는 방법이 제시되었다[83]. U.Manzoor[84]는 탄산 바륨을 먼저 기계적으로 50 시간동안 밀링시킨 후, 다시 산화 티타늄과 탄산 바륨을 에탄올상에서 볼-밀 과정을 12 시간동안 실시하고 600 ~ 900 °C에서 소성을 시켜 티탄산 바륨을 제조하였다. 그 결과 기존의 기계적 밀링을 실시하지 않았을 때보다 더 작은 입자 (약 100 ~ 800 nm)를 만들 수 있었으며, 또한 이산화 티타늄의 입자 크기에 따른 제조된 티탄산 바륨의 입자의 크기에 대한 영향에 관한 발표를 하였다. 기계적 밀링 방법의 도입으로 고상법으로 제조된 티탄산 바륨의 입자크기를 더 작게 만들 수 있었다. 하지만 입자의 분균일도나 초미세입자(<100 nm)제조의 불가능 등의 문제는 여전히 존재하고 있다.

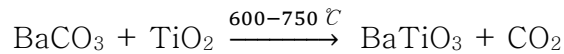
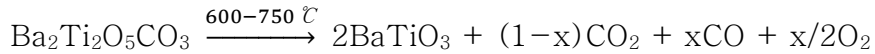
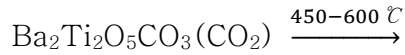
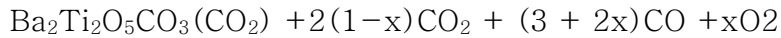
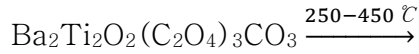
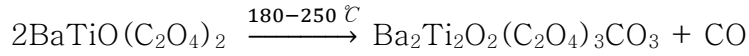
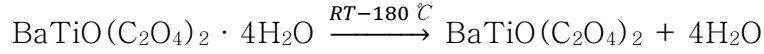
(나) 옥살레이트법

옥살레이트법은 Clabaugh[85]에 의해 처음 제시된 티탄산 바륨의 제조법이다. 제조법은 다음과 같다. 먼저 염화바륨(BaCl_2) 혹은 질산바륨($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)과 사염화티탄(TiCl_4) 혹은

아질산티탄($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$)을 각각 물에 녹여 바륨 수용액과 티타늄 수용액으로 만든 후, 각 수용액을 Ba/Ti가 1이 되도록하여 섞는다. 이 혼합물을 에탄올에 녹아있는 옥살레이트 용액에 첨가하여 바륨티타닐옥살레이트($\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 생성시킨다.



이를 세척하고 여과한 후, 800 °C ~ 1200 °C에서 소결시켜 티탄산 바륨을 제조한다. 이때 승온 속도는 10 °C/min 정도로 하는데, 승온과정에서 다음과 같은 메커니즘으로 티탄산 바륨 입자가 된다[86, 87].



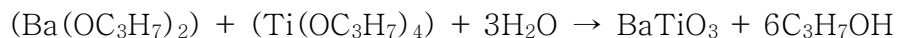
옥살레이트법으로 제조한 입자는 고상법에 비해 더 미세하고 입자의

크기가 고르게 제조할 수 있다. 하지만 공정이 두 단계를 거쳐야 하며, 반응 시간이 길고, 전구체의 가격이 비싸다는 단점이 있다.

(다) 졸-겔 합성법

졸-겔 합성법은 무기나노입자의 대표적인 액상합성법이다. 졸겔법으로 금속 나노입자를 합성하는 경우, 전구체로서 금속 알콕사이드와 알코올과 물의 혼합물이 용매로서 사용된다. 금속 알콕사이드가 용매 안에서 가수분해되어 $M-O-M$ 결합을 이루게 된다. $M-O-M$ 그룹들이 서로 모여서 졸을 형성하게 되고, 졸 입자들이 서로 엉겨 망상구조(network structure)가 되면서 겔을 형성하게 된다. 형성된 겔을 고온에서 건조시키면 용매들이 겔에서 빠져나오면서 응축하게 된다[88]. 이러한 졸겔법을 이용한 티탄산 바륨의 제조 과정은 다음과 같다. 전구체로서 바륨 이소프로폭사이드($Ba(OC_3H_7)_2$) 혹은 초산 바륨 ($Ba(CH_3COO)_2$)과 티타늄 알콕사이드($Ti(OC_xH_{2x+1})_4$)를 사용한다. 용매로 이소프로판올 혹은 초산 수용액을 사용하며, 두 전구체를 용매에 넣고 2시간 정도 교반을 해주면, $Ba-O-Ti-(OH)_2$ 형태의 고분자 겔이 생성된다. 얻어진 겔을 $50 \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서 24시간동안 반응을 시켜 졸을 만들고,

생성된 졸을 고온에서 건조시키면 티탄산 바륨입자가 제조된다. 이 때 질소, 헬륨과 같이 이산화탄소가 존재하지 않는 비활성기체환경에서 반응이 진행되어야 한다. 화학반응식은 다음과 같다[89-91].



졸겔법으로 티탄산 바륨을 제조할 경우, 작고 고른 입자가 얻어질 수 있으며, 다른 공정에 비해 공정 온도가 낮고, 적절한 몰비를 A나 B 위치에 사용하여 La, Sr과 같은 원소를 원하는 대로 도핑시킬수 있다는 장점이 있다. 하지만, 초기 바륨과 티타늄의 몰비가 정밀하지 않으면 격자 구조에서 결함이 발생하기 때문에 정밀한 몰비 조절이 필요하며, 다른 공정의 티타늄 전구체 가격에 비해 티타늄 전구체의 가격이 비싸기 때문에 높은 공정비용이 요구된다는 점이 단점이라고 할 수 있다[92].

(라) 분무열분해법

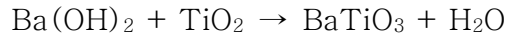
분무열분해법은 나노입자를 제조하는 에어로졸 공정의 하나이다. 이 방법은 전구체가 담긴 용매를 액적상태로 분무시켜 액적의 용매는 증발시키고 용질은 다공성 입자가 되게 한 후, 소결과정을 거쳐 무기나노입자로 제조하는 것이다[93]. 티타늄 이소프로폭사이드와 탄산바륨 이나 질산바륨, 혹은 초산 바륨이 전구체로 사용된다.

바륨전구체와 티타늄 이소프로폭사이드를 질산에 녹인 후, 생성된 용액을 분사장치의 노즐을 통해 분사된다. 노즐을 통해 분사된 용액은 수 마이크로크기의 액적이 되며, 액적 안에서 티탄산 바륨 합성 반응이 일어나게 된다. 액적은 약 1000 °C 온도의 질소 환경의 전기용광로를 약 3시간정도 통과하는 소결과정을 거쳐 입자를 제조한다. 최근에는 분사장치에 초음파장치를 설치해서 그 입자를 더 고르게 제조하는 연구 또한 진행됐다[94, 95]. 분무열분해법은 연속식 공정으로 적용될 수 있다는 장점이 있지만 수율이 낮고 (30 ~ 40 %), 공정조건에 따라 내부 밀도가 일정하지 않다는 단점이 있다.

(마) 수열합성법

수열합성법은 액상 무기나노입자 합성법의 가장 대표적인 방법이다. 수열합성은 상온 이상의 온도와 1 atm 이상의 압력에서 발생하는 불균일계 화학반응 (heterogeneous chemical reaction)이라고 할 수 있다[13]. 수열합성법은 나노입자 제조시 균일한 입자를 제조할 수 있으며 다른 물질과 하이브리드형태의 나노 복합체 형태로 만드는데 용이하고 합성법 자체가 매우 단순하기 때문에 전기, 광학, 촉매, 정보저장, 생체기술 등 전 분야에 관한 나노입자 제조법에서 광범위하게

쓰이고 있다. 수열합성법으로 티탄산 바륨을 제조하는 과정은 다음과 같다. 수산화 바륨과 산화티타늄을 전구체로 하여, 두 전구체를 물에 넣고 80 ~ 200 °C에서 1 ~ 72 시간동안 반응시켜 티탄산 바륨을 제조한다.



대부분의 티탄산 바륨 입자 제조공정과는 달리 소결과정이 필요없이 수열합성 이후 바로 티탄산 바륨 입자가 제조되기 때문에 공정의 단순함 측면에서 각광을 받고 있다. 또한 비싼 티타늄 알콕사이드를 사용하거나 혹은 다루기 쉽지 않은 사염화티타늄을 사용하지 않고, 값싼 산화 티타늄을 사용할 수 있기 때문에 산업적으로 적용하기 쉽다[96].

(바) 초임계수열합성

초임계수열합성은 앞에서 언급한 수열합성법에 속하는 기술이지만, 물의 상이 액체/기체가 아닌 초임계 상태인 것이 다르다고 할 수 있다. 초임계수에서 티탄산 바륨을 생산하는 전구체는 일반 수열합성 마찬가지로 산화티타늄과 수산화 바륨을 물에 넣고 물의 임계점 이상의 조건에서 반응시킨다.

초임계수열합성에서는 일반수열합성에 비해 반응 시간이 매우 빠르기

때문에 연속식 공정으로 생산이 가능하다. 또한 생산된 입자의 크기가 매우 작기 때문에, 티탄산 바륨을 생산하는 공정으로 여러 장점을 갖는다.

3. 선행연구 검토

티탄산 바륨을 수열합성법으로 제조하는 방법은 1940년 듀폰 사의 James에 의해 처음으로 소개되었다[97]. James는 고온을 필요로 하는 고상법을 대체하는 방법으로서 물에 녹지 않는 염료인 알칼리토금속-타이타니아 물질을 제조하기 위한 방법을 고안한 특허를 출원하였다. 수록된 내용 중 수산화 바륨과 이산화 티타늄을 $60\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 물에서 반응시켜 티탄산 바륨 분말합성에 관한 보고가 있다. 이후 Hertl은 티탄산 바륨을 수열합성할 때의 반응속도론에 관한 연구 결과를 발표하였다[98]. 발표된 논문에 따르면, 수산화 바륨과 이산화 티타늄이 반응하여 티탄산 바륨으로 합성될 때의 반응차수는 대략 1 이며, 반응 속도는 수산화 바륨의 농도가 중요한 역할을 하였다. 수산화 바륨의 농도가 높을 때 합성된 입자의 표면적이 크다는 연구 결과를 발표하였다.

Eckert[99]는 티탄산 바륨의 수열합성실험을 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 반응 시간과 pH를 변수로 하여 수행하였으며, 실험 결과와 문헌들[98, 100]을 토대로 티탄산 바륨이 수열합성법으로 합성될 때의 메커니즘을 제시하였다. 첫 번째는 “제자리 변환 메커니즘” (in-situ transformation)이다. 제자리 변환 메커니즘에서는 바륨 이온이 녹아있는 고온의 수용액에서, 산화 티타늄의 표면과 바륨 이온이 반응하여 산화티타늄의 표면에 티탄산 바륨의 층이 형성된다. 이 티탄산

바륨 층을 통해 바륨 이온이 산화 티타늄 내부로 계속해서 확산해 들어간다. 바륨 이온이 산화티타늄 내부로 점차 들어가면서 티탄산 바륨의 층이 두꺼워지고 결국에는 산화티타늄의 중심까지 모두 티탄산 바륨으로 바뀌게 된다. 제자리 변환 메커니즘을 통해 티탄산 바륨이 합성되는 경우, 초기 산화티타늄의 크기와 모양이 반응 중간에도 계속해서 유지되기 때문에 전구체와 합성된 티탄산 바륨의 크기와 모양이 일치한다는 특징이 있다. 그림 3-1에 상세한 과정이 묘사되어 있다.

두 번째는 “용해-침전 메커니즘” (dissolution-precipitation)이다. 산화 티타늄이 수용액 상에서 가수분해 되어 수산화 티타늄 복합 이온체 ($[\text{Ti}(\text{OH})_{4-x}]^{x+}$)가 된다. 이 수산화 티타늄 이온이 바륨 이온과 반응하여 티탄산 바륨으로 침전되는 것이다. 그림 3-2에 그 상세한 과정이 묘사되어 있다.

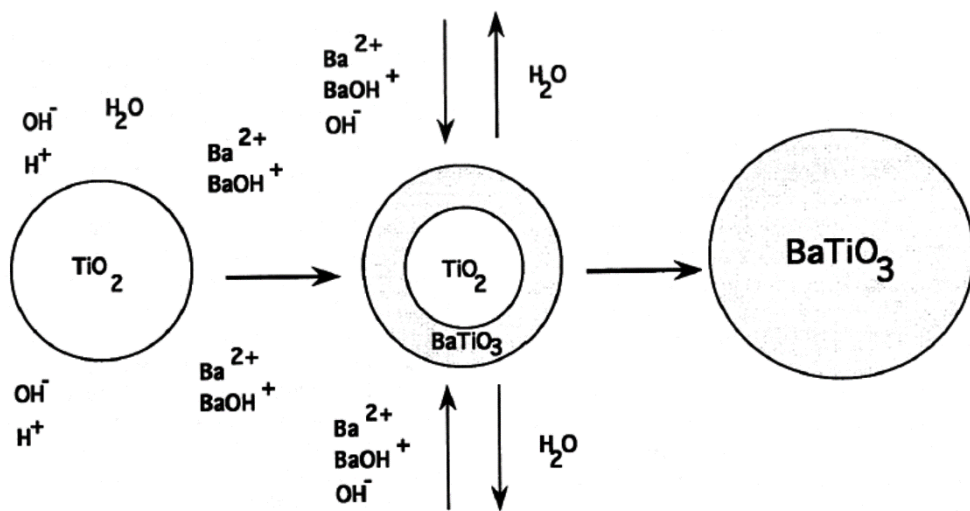
이후, 수열합성의 메커니즘에 대하여 다양한 의견이 제시되었다. Pinceloup[101]은 합성된 티탄산 바륨의 크기가 전구체로 사용한 약 30 nm 크기의 무결정형 이산화 티타늄의 크기와 같지 않고, 티탄산 바륨의 크기가 실험에 사용한 이소프로판올의 함량에 따라 다르며, 실험조건에 따라 합성된 티탄산 바륨의 여러 입자가 화학적으로 응집된 결과를 토대로 수열합성법으로 티탄산 바륨이 합성될 때, 용해-침전 메커니즘을 통해 합성된다고 주장하였다. 하지만 Hu[96]는 반대의 결과를 얻었다. 그는 약 1 μm 크기의 구형 이산화 티타늄을

사염화티타늄 전구체를 이용하여 합성하였으며, 이 합성된 이산화티타늄을 다시 전구체로 하여 티탄산 바륨을 100 °C에서 합성하였다. 그 결과 전구체와 합성된 입자의 모양과 크기가 동일하다는 결과를 얻었고, 그 실험 결과를 토대로 수열합성법에서 티탄산 바륨을 합성할 때는 제자리 변환 메커니즘의 화학 반응이 일어난다고 주장하였다. Chen[102]과 Habib[103]은 크기가 다른 두 종류의 이산화티타늄을 사용하여 실험을 수행하였다. Chen은 200 nm 크기의 이산화티타늄과 25 nm 크기의 이산화티타늄을 전구체로 사용하였다. 80 °C ~ 180 °C 에서 합성실험을 수행한 결과, 200 nm 크기의 이산화티타늄을 전구체로 사용하였을 때 합성된 티탄산 바륨의 크기는 약 300 nm 였고, 크기가 작은 이산화티타늄을 전구체로 사용하여 합성한 입자의 크기는 약 100 nm 였다. Chen은 본문에 합성 메커니즘에 관하여 언급하지는 않았지만, 크기가 반응성에 중요하다고 하였다. Habib은 100 nm 크기의 이산화티타늄과 25 nm 크기의 이산화티타늄을 전구체로 사용하였다. Habib 역시 전구체인 이산화티타늄의 크기와 합성된 티탄산 바륨의 크기가 비례하는 결과를 보였으며, 이를 토대로 티탄산 바륨이 수열합성법을 통하여 제조될 때 제자리 변환 메커니즘을 통하여 합성된다고 주장하였다.

한편, 초임계수를 이용한 티탄산 바륨의 제조는 Hakuta[22]에 의하여 처음 도입되었다. 일반 수열합성법과 마찬가지로 수산화 바륨과 이산화티타늄을 전구체로 사용하였으며, 연속식으로 티탄산 바륨 입자를

생산하였다. Atashfaraz[23] 역시 초임계수를 이용하여 티탄산 바륨을 합성하였으며, 특히, pH를 변수로 하여 pH가 높을 때에만 이산화티타늄이 녹아 티탄산 바륨이 합성됨을 보였고, 이를 토대로 티탄산 바륨이 초임계수에서 용해-침전 메커니즘을 통해 합성된다고 예측하였다. Matsui[24]은 5 nm 크기의 이산화티타늄을 전구체로 하여 초임계수를 이용하여 약 10 nm 크기의 티탄산 바륨을 합성하였다. 발표된 내용에서 Atashfaraz와는 달리, 티탄산바륨의 핵생성 자체가 용해-침전 일수도 있지만 이산화티타늄의 구조적 변화일수도 있다는 가능성을 제기하였다.

이처럼 수열합성법을 이용한 티탄산 바륨의 합성시의 메커니즘에 대한 논란은 계속 제기되어 왔다. 실험 결과에 따라 용해-침전 메커니즘이 명확한 경우도 있었고, 제자리 변환 메커니즘임을 나타내는 실험결과도 있었기 때문에 아직까지 그 메커니즘이 명확하다고 할 수 없다.



Diffusion and Reaction

그림 3-1. 티탄산 바륨의 제자리 변환 메커니즘 (in-situ transformation)

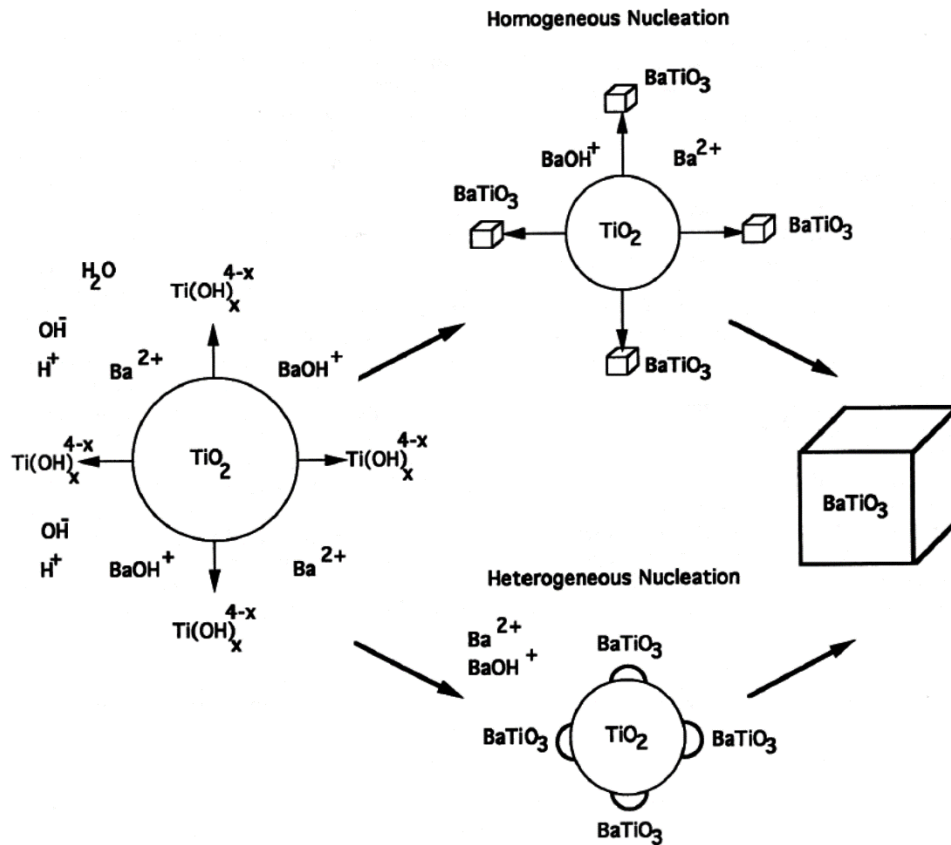


그림 3-2. 티탄산 바륨의 용해-침전 메커니즘 (dissolution-precipitation mechanism)

4. 실험 및 분석

4.1 시약

티탄산 바륨의 전구체로서 수산화 바륨 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 97.0%, Junsei Chemicals Co., Ltd., 일본)이 사용되었다. 이산화 티타늄은 네 가지 종류가 사용되었다. 첫 번째는 100 nm 크기를 갖는 이산화 티타늄(TiO_2 , 99.8%, Aldrich Chemicals Co. Ltd., St. Louis, Missouri, 미국)이며, 순수한 아나타아제(anatase) 구조이다. 두 번째는 25 nm 크기를 갖는 이산화 티타늄 (P25, Degussa, Frankfurt, 독일)이며, 이 전구체는 아나타아제 구조와 루틸 (rutile) 구조가 4:1로 섞여 있다. 세 번째 이산화 티타늄은 막대기 형태의 산화티타늄으로 직접 실험실에서 제조한 시약이다. 그림 4-1에는 전구체로 사용된 세 가지 종류의 이산화 티타늄의 투과현미경과 주사현미경 사진이 나와있다. 본 연구에서는 그림 4-1 (a), (b)의 110 nm 크기의 이산화 티타늄을 T110, 그림 4-1 (c), (d)의 25 nm 크기의 이산화 티타늄을 T25, 그림 4-1 (e), (f)의 막대기 모양의 이산화 티타늄을 T_{NR} 이라고 명명하였다. 반응매개체인 물은 Milli-Q Advantage A10 ultrapure water purification system 장치를 통해 얻었다.

막대기 형태의 이산화티타늄을 제조하기 위한 전구체로서는 사염화 티타늄(TiCl_4 , 99.0%, Kanto Chemical CO. INC., 일본)과 염화 나트륨(NaCl , 99.0%, Samchun Chemicals, 한국)이 사용되었다.

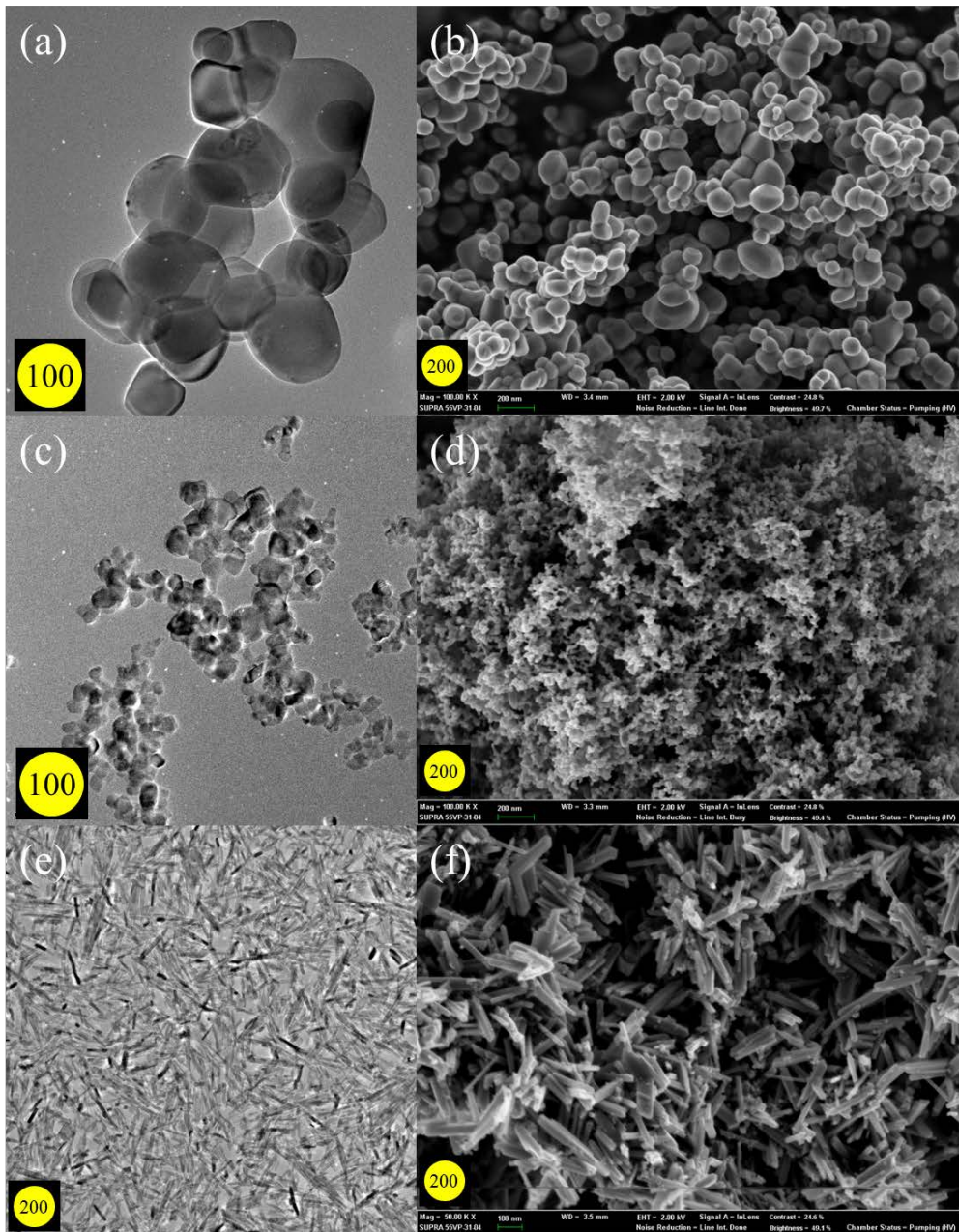


그림 4-1. 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 투과 현미경 및 주사 현미경의 사진

(a), (b) 110 nm 크기의 이산화 티타늄 (T110)

(c), (d) 25 nm 크기의 이산화 티타늄 (T25)

(e), (f) 막대기 모양의 이산화 티타늄 (T_{NR})

작은 크기의 아나타아제 구조를 갖는 이산화 티타늄을 제조하기 위한 전구체로서는 황산 티타늄 수화물($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as anhydrous 76.0 ~ 83.0%, Junsei Chemicals Co., Ltd., Tokyo, Japan)이 사용되었다.

4.2 실험 장치

티탄산 바륨입자를 제조하는 반응기는 하스텔로이 C276 재질로 주문 제작한 회분식 반응기를 사용하였다. 반응기의 모양은 그림 4-2에 나와 있다. 반응기의 부피는 23 ml이다.

반응기의 승온 및 온도 유지를 위해서는 용융염조가 사용되었다. 사용된 용융염조의 모습은 그림 4-3에 나와있다. 용융염조는 PID 온도 컨트롤러를 통해서 온도를 조절한다. 또한 투입된 염은 원하는 온도 범위에 따라 염의 종류와 비율을 선택하여 투입한다. 본 연구에서는 질산 칼륨과 질산 나트륨, 그리고 질산 칼슘을 46:24:30의 질량비로 혼합하여 사용하였다.

이산화 티타늄의 수열합성 실험을 위해서는 그림 4-4의 유조(油槽)가 사용되었다. 유조에는 실리콘 오일이 투입되어 온도 조절제로 사용되었다. 합성 반응이 산성 조건이었기 때문에 수열합성을 위한 반응기는 SUS316 재질로 만들어진 회분식 반응기안에 테플론으로 제조된 용기가 투입되어 사용되었으며 그 모습은 그림 4-5에 나와있다.

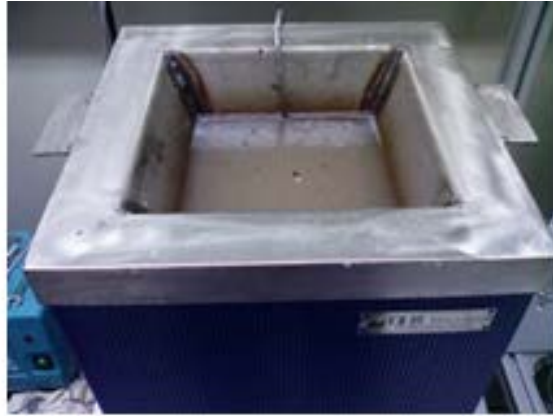


그림 4-2. 용융염조 (salt bath)



그림 4-3. 회분식 반응기(batch reactor, C276 hastelloy)

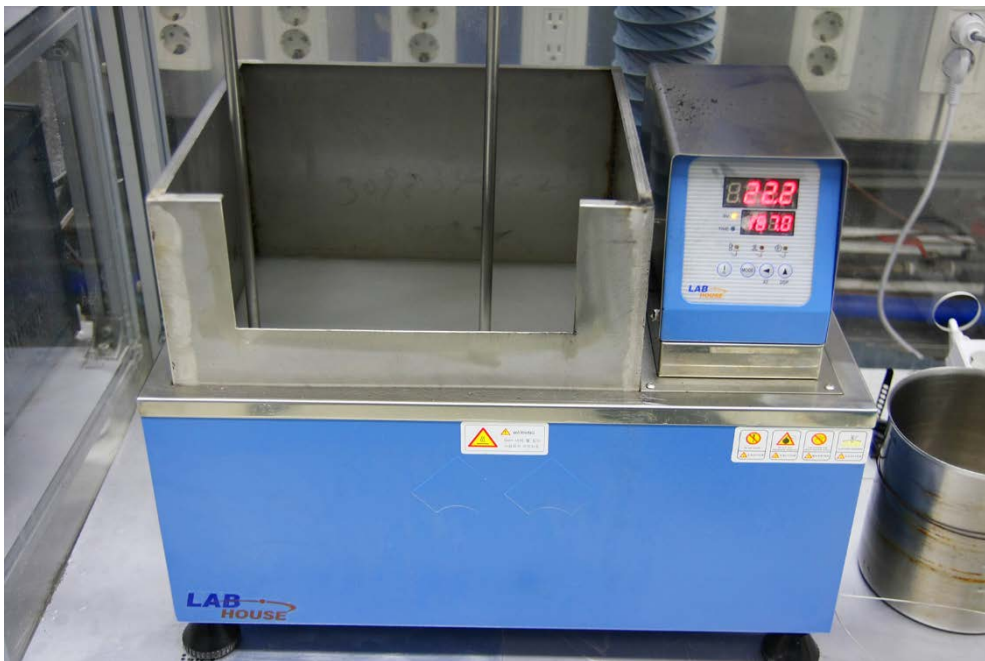


그림 4-4. 유조(oil bath)



그림 4-5. 수열합성을 위한 SUS316 압력 용기와 테플론 반응기

4.3 실험 방법

4.3.1 이산화 티타늄 제조

(가) 막대기 모양의 이산화 티타늄 제조

막대기 모양의 이산화 티타늄은 기존 문헌 조사를 통해 제조되었으며[104] 그 방법은 다음과 같다. 사염화 티타늄 1.4225g을 25 ml 부피플라스크에 투입한다. 이 부피플라스크를 드라이아이스와 에탄올의 혼합 용액이 담긴 용기에 넣어 냉각시킨 후, 물 8 ml을 천천히 투입한다. 사염화 티타늄이 물을 만나면 염화수소기체가 발생하며 발열하므로 주의하여야 한다. 다른 용기에 염화 나트륨 4.383g이 용해되어있는 10 ml 수용액을 제조한 후, 교반하는 상태에서 천천히 사염화 티타늄 수용액의 부피플라스크에 투입한다. 그리고 마지막으로 물을 첨가하여 25 ml 혼합 용액을 제조한다.

제조된 용액을 테플론 반응기에 투입한 후 테플론 반응기를 SUS316 회분식 반응기 안에 장착한다. 회분식 반응기를 150 °C 로 맞추어 놓은 유조에 투입한 후, 12시간동안 반응을 진행한다. 반응이 끝난 용액은 원심분리(12000 rpm, 1시간)를 수 회 실시하여 중성이 될 때까지 세척한다. 세척이 끝난 용액을 진공오븐에서 12시간동안 건조하면 산화티타늄 분말을 얻을 수 있다.

(나) 20 nm 크기의 아나타아제 구조를 갖는 이산화 티타늄의 제조

기존 문헌 조사를 통해 제조되었으며[105] 그 방법은 다음과 같다. 100 ml 부피플라스크에 물을 50 ml 정도 넣고 황산 티타늄과 수산화칼륨의 몰농도가 각각 0.1 과 0.2가 되도록 투입한다. 전구체를 모두 물에 용해시킨 후, 물을 더 투입하여 100 ml 혼합 용액을 제조한다. 혼합 용액을 회분식 반응기에 투입한 후, 400 °C 로 설정되어 있는 용융염조에서 반응을 10분간 진행시킨다. 반응이 끝난 후, 생성물을 원심분리 (8000 rpm, 10분)를 수 회 실시하여 중성이 되도록 한 후 진공오븐에서 60 °C, 12시간동안 건조를 한다.

4.3.2 티탄산 바륨 제조

수산화 바륨과 이산화 티타늄, 물 혹은 수산화칼륨 수용액을 비율에 맞게 반응기에 넣는다. 이 때 물의 투입량은 반응온도에 따른 압력을 맞추기 위해 적절한 양을 넣는다. 반응기의 부피가 정해져 있고, 물의 밀도는 온도, 압력에 의해 결정이 되기 때문에 물의 투입 질량을 조절함으로써 반응 압력을 조절할 수 있다. 온도와 압력에 따른 물의 밀도는 NIST의 자료를 참고하였다. 표 4-1에 본 연구에서 실시한 티탄산 바륨 입자의 제조 조건이 표시되어 있다.

회분식 반응기에는 교반을 위해 지름 5 mm의 sus316 구를 투입하였다. 전구체가 전부 투입된 회분식 반응기를 밀봉한 후 반응온도가 설정된 용융염조에 투입하였다. 반응 중 회분식 반응기는 상하로 왕복하는 교반기에 의해 계속해서 교반되었다. 반응시간은 5분 ~ 30분 사이에서 진행되었다.

반응이 끝난 후 반응기는 물에 의해 급속 냉각시켰다. 반응 용액에 남아있는 수산화 칼슘과 수산화 바륨은 원심분리(8000 rpm, 10분)에 의해 5-6 회 세척되었다.

표 4-1. 티탄산 바륨을 제조한 실험 조건

Run	온도 (° C)	압력 (bar)	Type of TiO ₂	시간 (분)	[Ba]/[Ti]	[KOH]/[Ti]
1	400	300	T110	10	1	—
2	400	300	T110	5	2	—
3	400	300	T110	10	2	—
4	400	300	T110	20	2	—
5	400	300	T110	30	2	—
6	400	300	T110	20	1	—
7	400	300	T110	20	1.5	—
8	400	300	T110	20	2	2
9	400	300	T110	20	2	0.5
10	400	300	T110	20	3	—
11	400	300	T20*	10	2	—
12	400	300	T25	10	1	—
13	400	300	T25	10	1.5	—
14	400	300	T25	10	2	—
15	400	300	T _{NR}	10	2	—
16	120	1.25	T _{NR}	960	1	—
17	150	1.35	T _{NR}	960	—	—
18	170	1.41	T _{NR}	960	1.5	—
19	200	1.51	T110	10	2	—
20	250	1.68	T110	10	2	—
21	300	1.84	T110	10	2	—
22	200	1.51	T25	10	2	—
23	250	1.68	T25	10	2	—
24	300	1.84	T25	10	2	—

T20*: 아나타아제 구조의 이산화티타늄, 크기 20 nm

4.4 분석

4.4.1. 전계 방출 주사 전자현미경 (Field Emission - Scanning Electron Microscope)

제조된 분말의 크기 및 모양은 전계방출 주사 전자 현미경(Field-Emission Electron Microscope, Auriga, Carl Zeiss, 독일)을 이용하여 분석하였다.

4.4.2. 고분해능 투과 전자현미경 (High Resolution - Transmission Electron Microscope)

제조된 분말의 크기와 모양 및 입자의 격자 구조를 분석하기 위하여 고분해능 투과 전자현미경 (High Resolution - Transmission Electron Microscope, JEM-3010, JEOL Co., Tokyo, 일본)을 사용하였다.

4.4.3. X선 회절 분석 (X-Ray Diffraction)

제조된 분말의 구조는 X선 회절 분석 (X-Ray Diffraction, D-MAX-2500 PC, Rigaku Co., Tokyo, 일본)을 통하여 분석하였다. 분석한 결과는 JCPDS의 자료를 참고하여 물질의 종류를 판독하였다.

4.4.4. 비표면적 분석 (Brunauer, Emmett, and Teller)

전구체로 사용한 이산화 티타늄의 표면적은 BET(ASAP2010, Micromeritics)을 사용하여 분석하였다.

5. 결과 및 분석

5.1 초임계 수를 이용한 티탄산 바륨의 합성

5.1.1 T110을 전구체로 사용한 티탄산 바륨 나노입자의 합성

그림 5-1에는 크기가 110 nm인 아나타아제 T110을 이용하여 초기 투입된 전구체의 티타늄과 바륨의 몰비를 1로 하여 10분간 반응시킨 입자의 회절분석 결과를 나타내었다. X선 회절분석 결과 2θ 값이 22.0° , 31.5° , 38.9° , 45.1° , 51.0° , 56.2° , 65.75° , 70.5° , 79.4° , 83.5° , 87.7° 에서 각각의 X선 회절분석 피크가 나타났으며, 이는 JCPDS의 카드번호 83-1879의 티탄산 바륨의 회절분석 결과와 일치한다. 피크의 모양이 날카로운 모습을 보이는 것으로 보아 결정성이 높은 티탄산 바륨이 생성되었음을 알 수 있다. 하지만, 2θ 값이 25.3° 에서 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 회절분석 모양이 나타났음을 알 수 있다. 이는 사용된 이산화 티타늄이 전부 다 티탄산 바륨으로 전환되지 않고 일부 남아있다는 것을 의미한다.

순수한 티탄산 바륨을 제조하기 위하여 반응 조건을 변화시켜 보았다. 먼저, 초기에 넣어준 전구체의 바륨과 티타늄의 몰비를 1, 1.5, 2가 되도록 변화시켜 실험을 진행하였다. 몰비를 변화시켜 제조한 입자의

X선 회절분석 결과가 그림 5-2에 나와있다. 결과를 보면, 바륨의 초기 물비가 증가함에 따라 반응하지 않고 남아있는 이산화 티타늄의 양이 감소하는 경향을 볼 수 있다.

반응시간도 역시 변화시켜 가며 실험을 진행하였다. 그림 5-3에는 초기 티타늄과 바륨의 물비를 2로 고정하고 반응시간을 5분, 10분, 20분, 30분으로 증가시켜가며 제조한 티탄산 바륨 분말의 X선 회절분석 결과가 나와있다. 반응시간을 20분까지 증가시켰을 때에는 남아있는 이산화 티타늄의 양이 줄어드는 경향을 보였지만, 반응 시간이 20분과 30분 사이에서는 남아있는 이산화티타늄의 양이 비슷한 것을 볼 수 있었다.

이렇게 초기 투입된 전구체의 티타늄과 바륨의 물비를 증가시키고 반응 시간을 증가시켜 보았지만, X선 회절분석 결과 반응하지 않고 남아있는 이산화 티타늄이 계속 존재하는 현상을 보였다.

이산화 티타늄의 반응성을 더 높이기 위해 강염기를 투입하였다. Atashfaraz의 연구 결과에 따르면, pH를 높이면 이산화 티타늄의 반응성이 증가한다[23]. 따라서 강염기인 수산화 칼륨을 반응기에 같이 투입하여 입자를 제조하였다. 그림 5-4에는 초기 전구체의 티타늄과 바륨의 물비를 2로 하고 수산화 칼륨을 각각 티타늄의 0.5배, 2배를 첨가하여 제조한 티탄산 바륨 분말의 X선 회절분석 결과와 초기 전구체의 티타늄과 바륨의 물비를 3으로 하고 수산화 칼륨을 첨가하지 않고 제조한 티탄산 바륨 분말의 X선 회절분석 결과가 나와 있다. 분석

결과, 수산화 칼륨이 투입된 이산화 티타늄의 2배의 물비로 첨가하였을 때, 제조된 분말에서 남아있는 이산화티타늄의 X선 회절의 피크가 관찰되지 않았음을 알 수 있었다. 수산화 바륨을 초기 티타늄의 3배의 물비를 투입하였을 때와 비교하여 보면, 두 조건 모두 수산화 이온의 양은 같지만, 수산화 칼륨의 염기성($pK_a = 0.5$)이 수산화 바륨의 염기성($pK_b = -2.02$)에 비해 강하기 때문에 이러한 영향이 이산화 티타늄의 반응성에 큰 영향을 미친 것으로 판단할 수 있다.

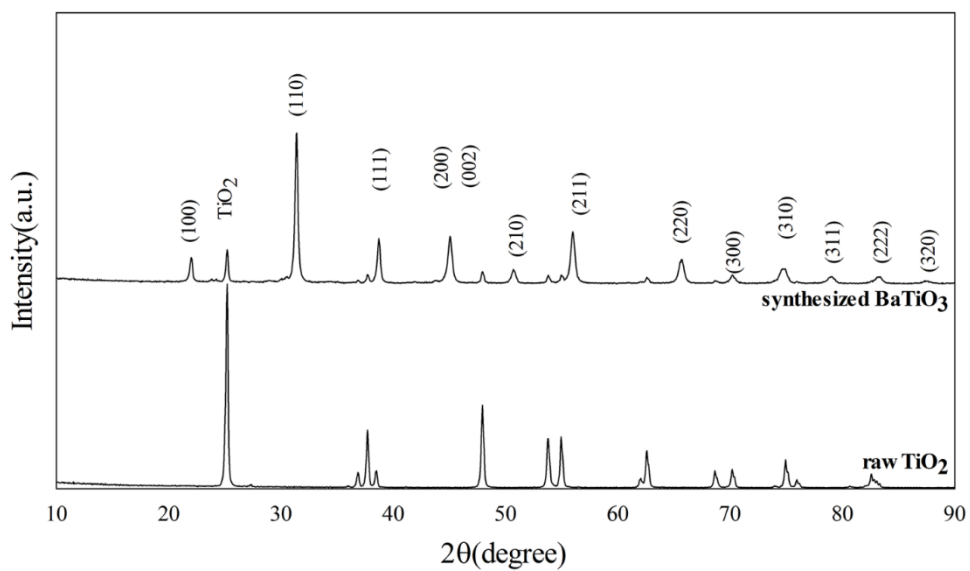


그림 5-1. 전구체로 T110을 사용하고 $[\text{Ba}]/[\text{Ti}]=1$, 반응 시간 10분으로 하여 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

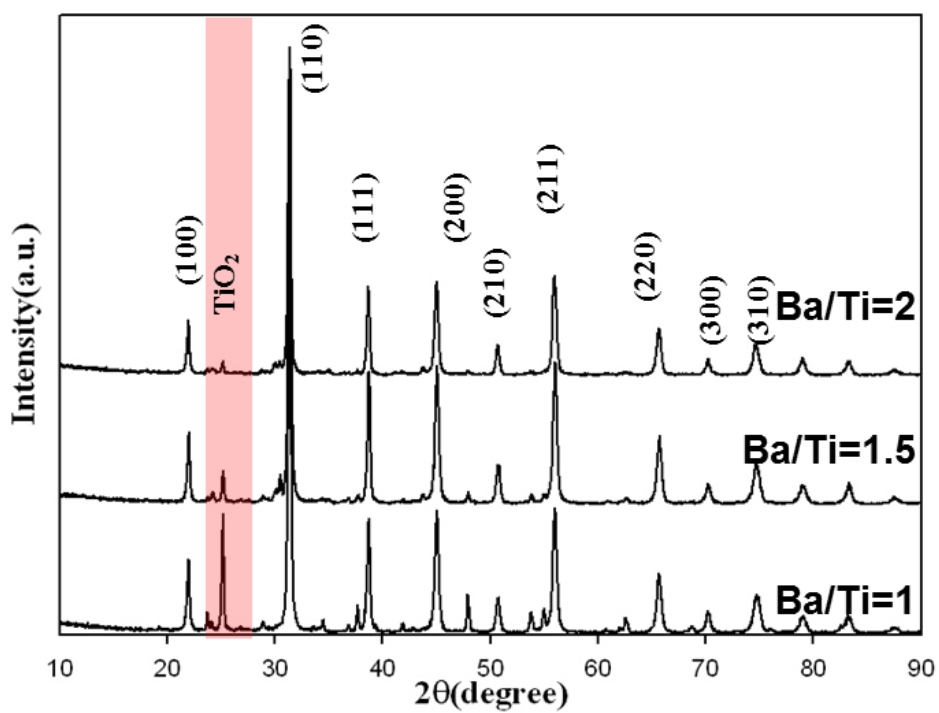


그림 5-2. 전구체로 T110을 사용하고 반응 시간을 20분으로 고정된 상태에서 $[Ba]/[Ti]$ 값을 1, 1.5, 2로 변화시켜가며 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

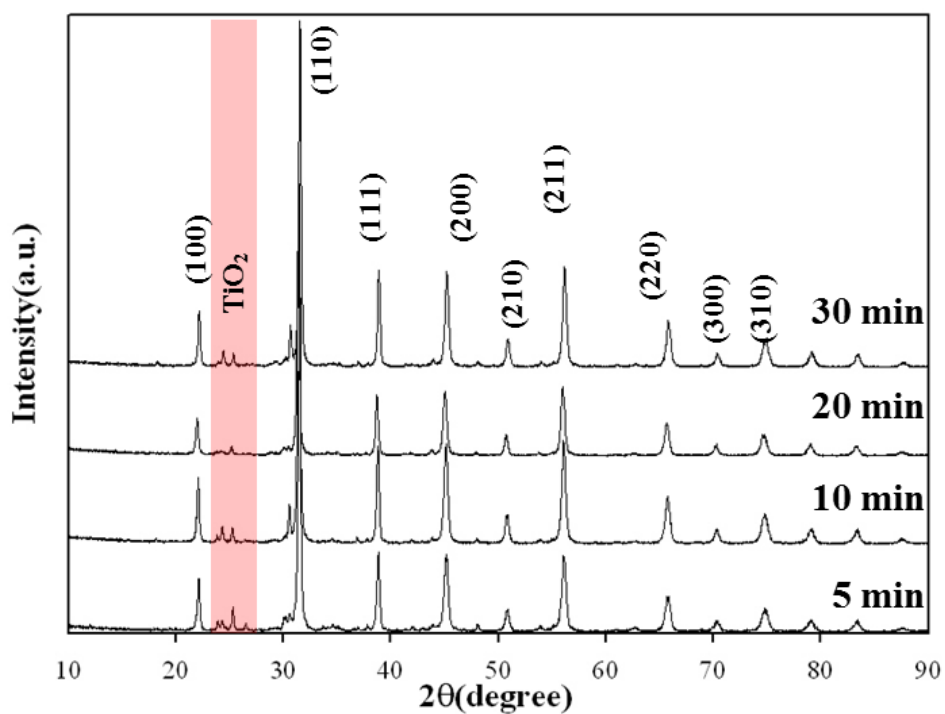


그림 5-3. 전구체로 T110을 사용하고 $[Ba]/[Ti]$ 값을 2로 고정된 상태에서 반응 시간을 5, 10, 20, 30분으로 변화시켜가며 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

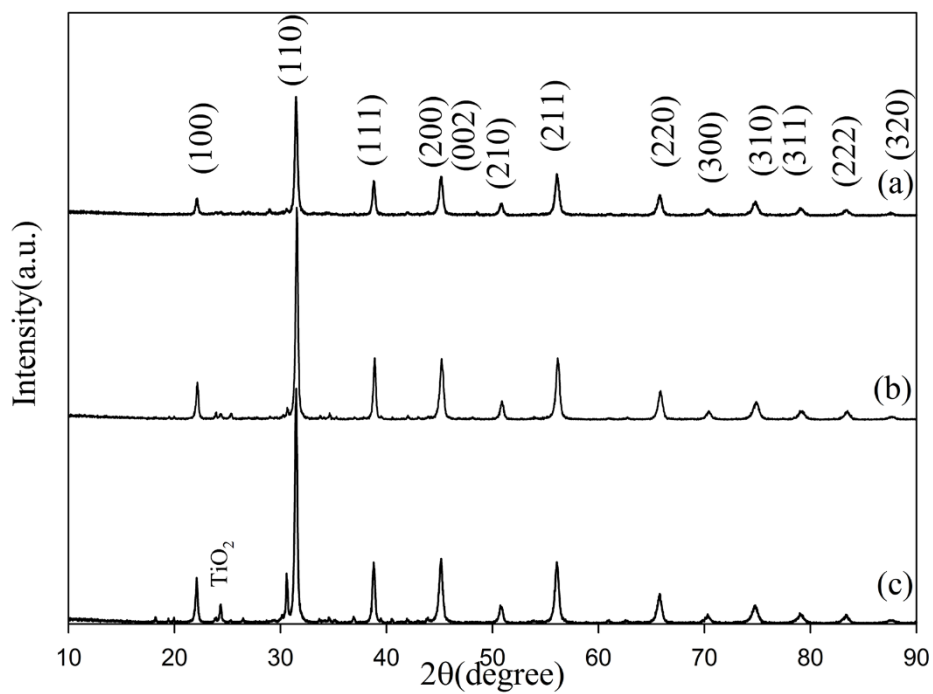


그림 5-4. 전구체로 T110을 사용하여 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

- (a) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, $[KOH]/[Ti] = 2$, 반응 시간을 20분
- (b) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, $[KOH]/[Ti] = 0.5$, 반응 시간을 20분
- (c) 초기 $[Ba]/[Ti] = 3$, 반응 시간을 20분

5.1.2 T25를 전구체로 사용한 티탄산 바륨 나노입자의 합성

그림 5-5에는 티타늄 전구체를 크기가 25 nm인 T25을 이용하고 초기 투입된 전구체의 바륨과 티타늄의 몰비를 1, 1.5, 2로 하여 10분간 반응시킨 입자의 회절분석 결과를 나타내었다. X선 회절분석 결과 2θ 값이 22.0° , 31.5° , 38.9° , 45.1° , 51.0° , 56.2° , 65.75° , 70.5° , 79.4° , 83.5° , 87.7° 에서 각각의 X선 회절분석 피크가 나타났으며, 이는 JCPDS의 카드번호 83-1879의 티탄산 바륨의 회절분석 결과와 일치한다.

그림 5-1과 5-2의 회절분석 결과와 비교하여 보면, T25를 사용할 경우, T110을 사용할 때와는 달리 수산화 칼륨을 첨가하지 않아도 반응하지 않은 이산화 티타늄의 X선 회절 피크가 관찰되지 않았다. 수산화 칼륨의 첨가 없이 모든 이산화 티타늄이 반응함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 전구체의 크기가 반응성에 영향을 주는 것임을 알 수 있다. 전구체의 크기가 작으면 전구체의 표면적이 크기 때문에 수산화 바륨과 반응하는 면적이 많아 반응이 빨리 이루어지는 것으로 예측할 수 있다. 또한 입자의 합성 반응이 초임계수에서의 세리아와 같이 순식간에 이루어지는 것이 아니라 이산화 티타늄의 전부 반응하기 위해서는 최소 수 분 정도의 반응 시간이 필요함을 알 수 있다.

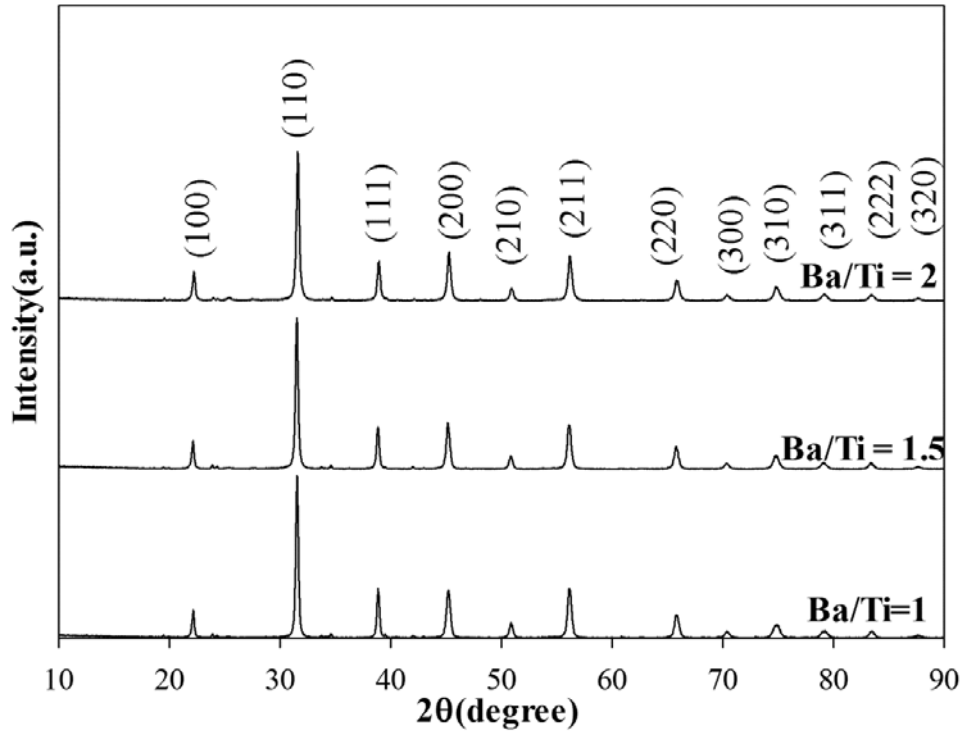


그림 5-5. T25를 사용하여 반응 시간을 10분으로 고정된 상태에서 초기 $[Ba]/[Ti]$ 값을 1, 1.5, 2로 변화시켜가며 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

5.2 합성 메커니즘 분석

5.2.1 티타늄 전구체의 크기에 의한 영향

그림 5-6은 T110을 이용하여 반응시간 10분(a, c)과 20분(b, d)간 제조한 티탄산 바륨의 입자의 투과현미경과 주사 현미경 사진이다. 모두 초기 바륨과 티타늄의 투입 몰비 $[Ba]/[Ti]$ 값을 2로 고정하여 합성하였으며, 수산화칼륨을 첨가하여 반응시킨 입자이다. 그림 5-7은 T25를 이용하여 반응시간 10분(a, c)과 20분(b, d)간 합성한 티탄산 바륨의 투과 현미경 사진과 주사 현미경 사진이다. 그림 5-2과 마찬가지로 $[Ba]/[Ti]$ 값이 2로 고정되어 있지만 수산화 칼륨을 첨가하지는 않았다. 그림 5-1과 5-2를 비교하여 보면, T110을 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 입자의 크기는 약 100 nm 정도의 크기를 가지는 반면, T25를 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 입자의 크기는 약 30 nm 정도의 크기를 갖는다. 각 입자의 X선 회절분석 결과를 Scherrer' s equation에 대입하여 크기를 계산하였다. T110을 원료로 하여 합성한 티탄산 바륨의 입자크기의 계산 결과는 89 nm 였지만, T25를 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 입자크기의 계산 결과는 21 nm 였다.

그림 5-8에는 $[Ba]/[Ti]$ 값을, 그림 5-9에는 반응시간을 변수로 하여 제조한 입자의 투과현미경사진이 있다. 그림을 보면, 반응시간이나

[Ba]/[Ti] 값은 입자의 크기에 큰 영향을 주지 않는 것을 볼 수 있다. 하지만 초기 전구체의 크기를 달리하였을 경우에만 입자의 크기가 달라진 것을 볼 수 있었다.

그림 5-6의 수산화 칼륨을 첨가하여 제조한 티탄산 바륨의 크기와 그림 5-8 (c)의 수산화 칼륨을 첨가하지 않고 제조한 티탄산 바륨 입자의 크기를 비교하면, 수산화 칼륨의 첨가 유무가 제조된 티탄산 바륨 입자의 크기에 영향을 미치지 않는 것을 볼 수 있다.

그림 5-7의 전구체로 사용된 T25가 이산화 티타늄의 여러 구조 중 rutile 구조와 anatase 구조의 혼합물로 이루어져 있기 때문에 이산화 티타늄의 구조가 제조된 티탄산 바륨 입자의 크기에 영향을 미치는지에 대하여 알아보기 위하여 anatase 구조를 갖는 작은 입자를 직접 제조하여 전구체로 사용하여 보았다. 그림 5-4에는 10 nm 크기를 갖는 순수한 anatase와 이를 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 사진이 나와있다. T110과 마찬가지로, 순수한 anatase를 사용하였지만, 입자의 크기는 약 15 nm 정도로, 매우 작은 것을 볼 수 있다. 이를 통해 볼 때, 이산화티타늄 전구체의 크기가 제조된 티탄산 바륨의 입자의 크기에 큰 영향을 준다고 볼 수 있다.

앞서 언급하였듯이, 수열합성공정을 통하여 티탄산 바륨을 제조하는 경우, 용해-침전 메커니즘이나 제자리 변환 메커니즘을 통해서 반응이 일어난다. 제자리 변환 메커니즘을 통해 티탄산 바륨이 합성이 될 때, 이산화 티타늄 입자의 크기가 유지된다는 특징이 있는데, 위의 결과를

통하여 본다면 제자리 변환 메커니즘을 통해 초임계수에서 티탄산 바륨이 제조된다고 예상할 수 있다. 선행 연구조사에서 Hu[96]와 Habib[103]도 합성된 티탄산 바륨의 크기와 모양이 전구체로 사용된 이산화티타늄과 비슷한 점을 들어 티탄산 바륨이 제자리 변환 메커니즘을 통해 변환이 된다는 결론을 내렸다.

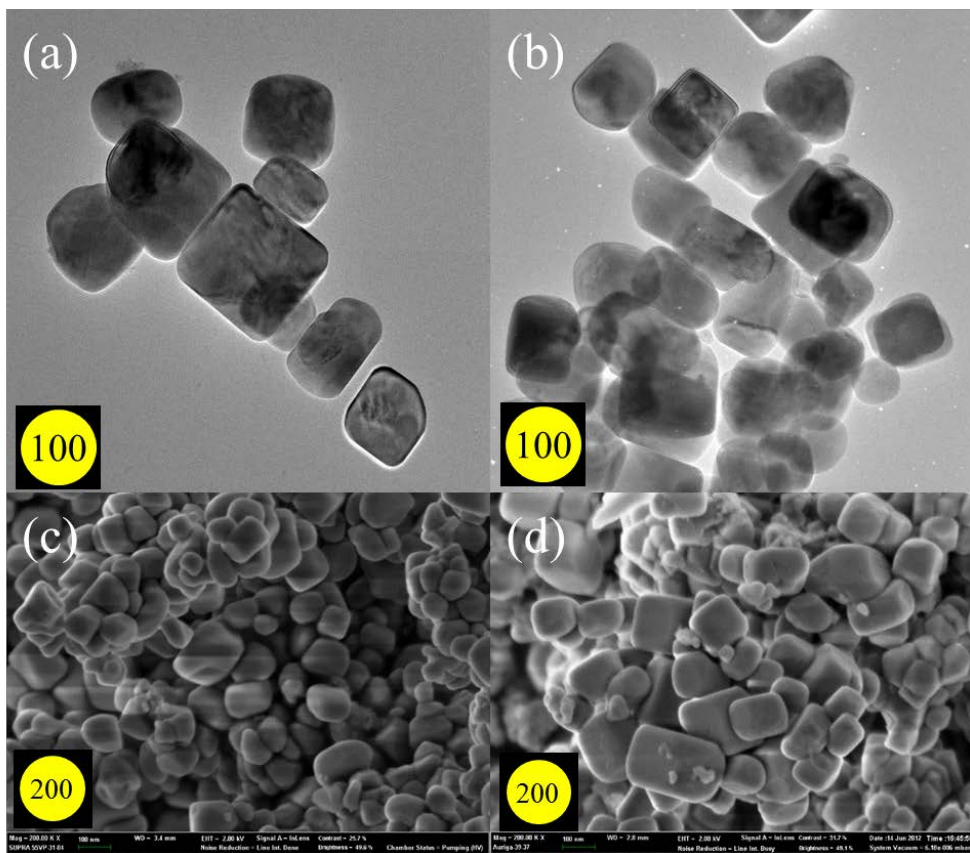


그림 5-6. T110을 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 및 주사현미경 사진

(a), (c) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, $[KOH]/[Ti] = 2$, 반응 시간 10분

(b), (d) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, $[KOH]/[Ti] = 2$, 반응 시간 20분

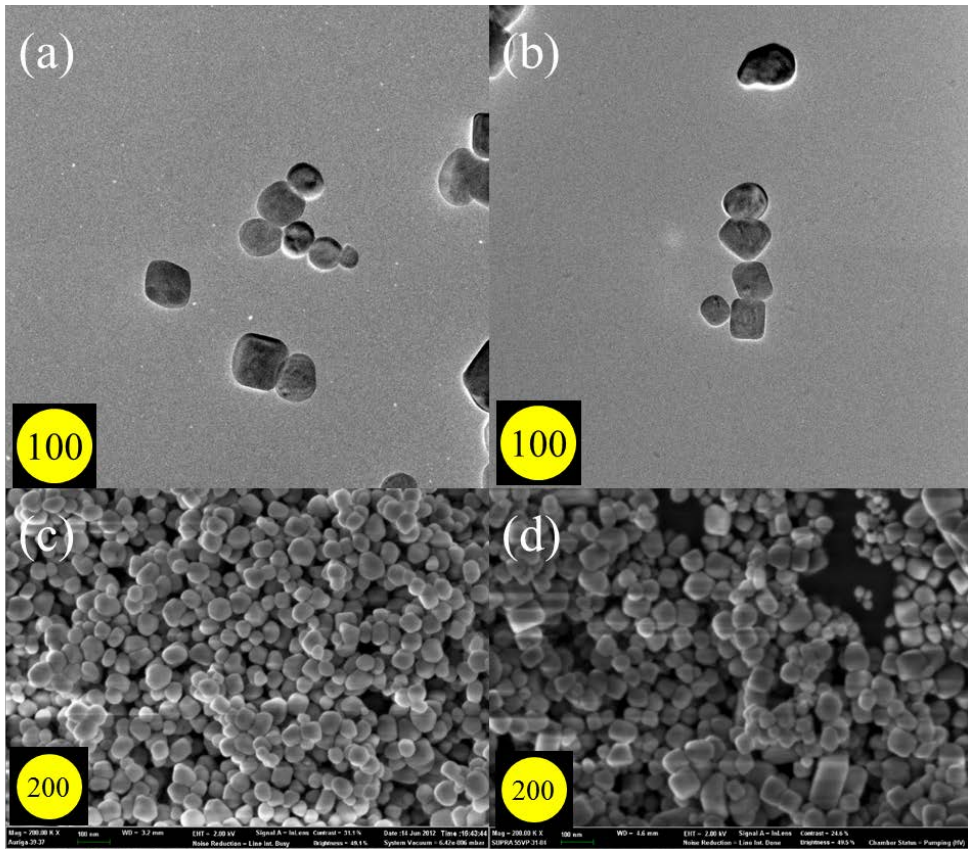


그림 5-7. T25를 이용하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 및 주사현미경 사진

(a), (c) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, 반응 시간 10분

(b), (d) 초기 $[Ba]/[Ti] = 2$, 반응 시간 20분

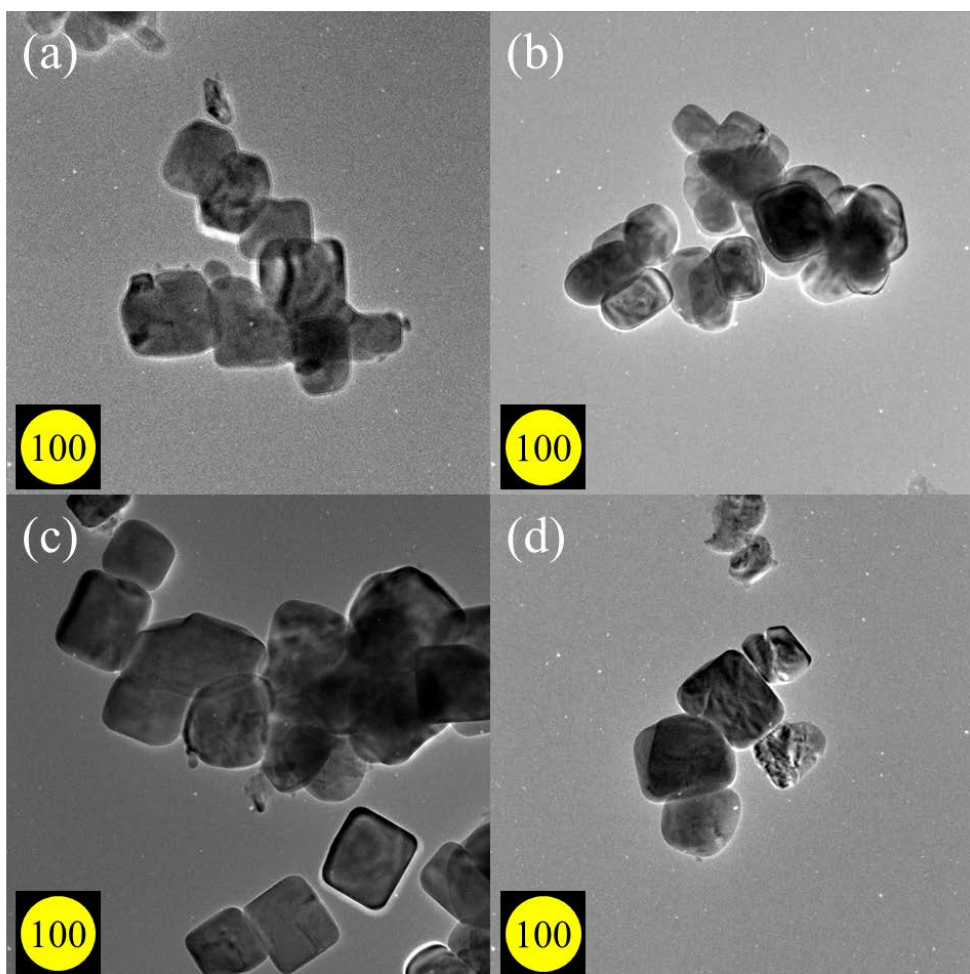


그림 5-8. T110을 이용하여 $[\text{Ba}]/[\text{Ti}] = 2$ 조건에서 반응 시간을 변수로 하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진

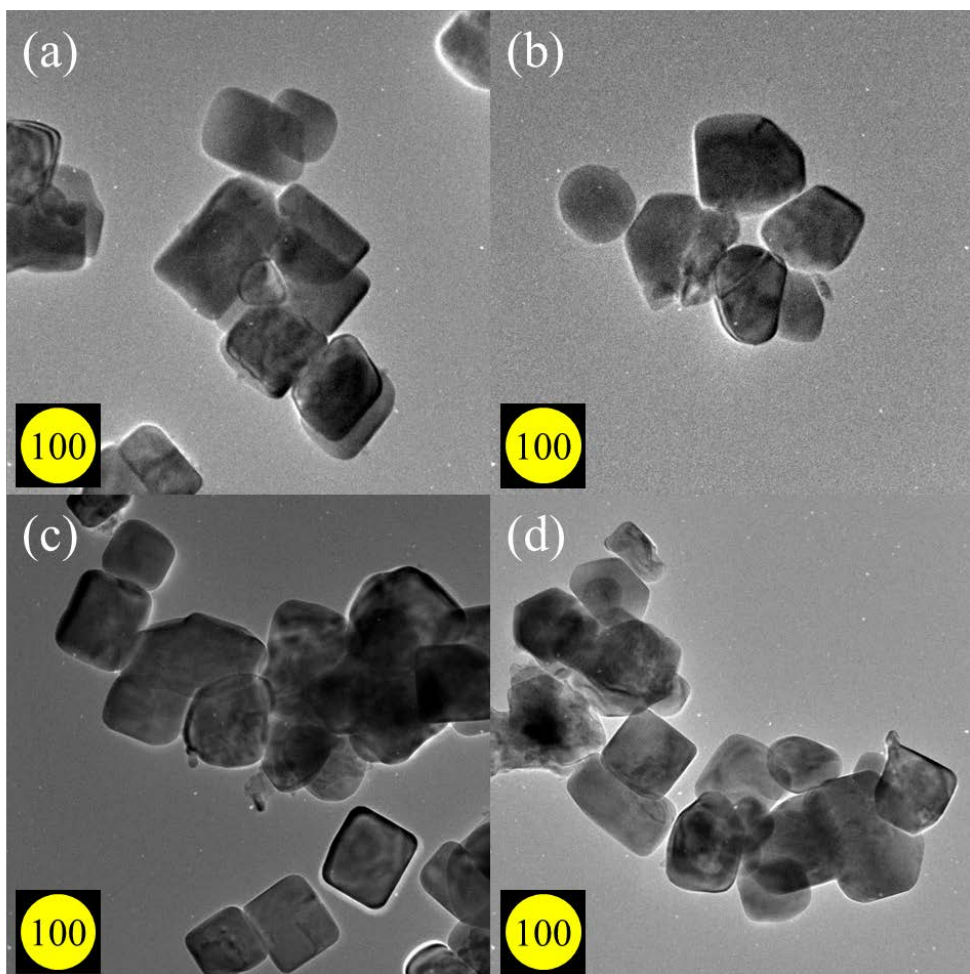


그림 5-9. T110을 이용하여 반응 시간 20분 조건에서 초기 $[\text{Ba}]/[\text{Ti}]$ 값을 변수로 하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진

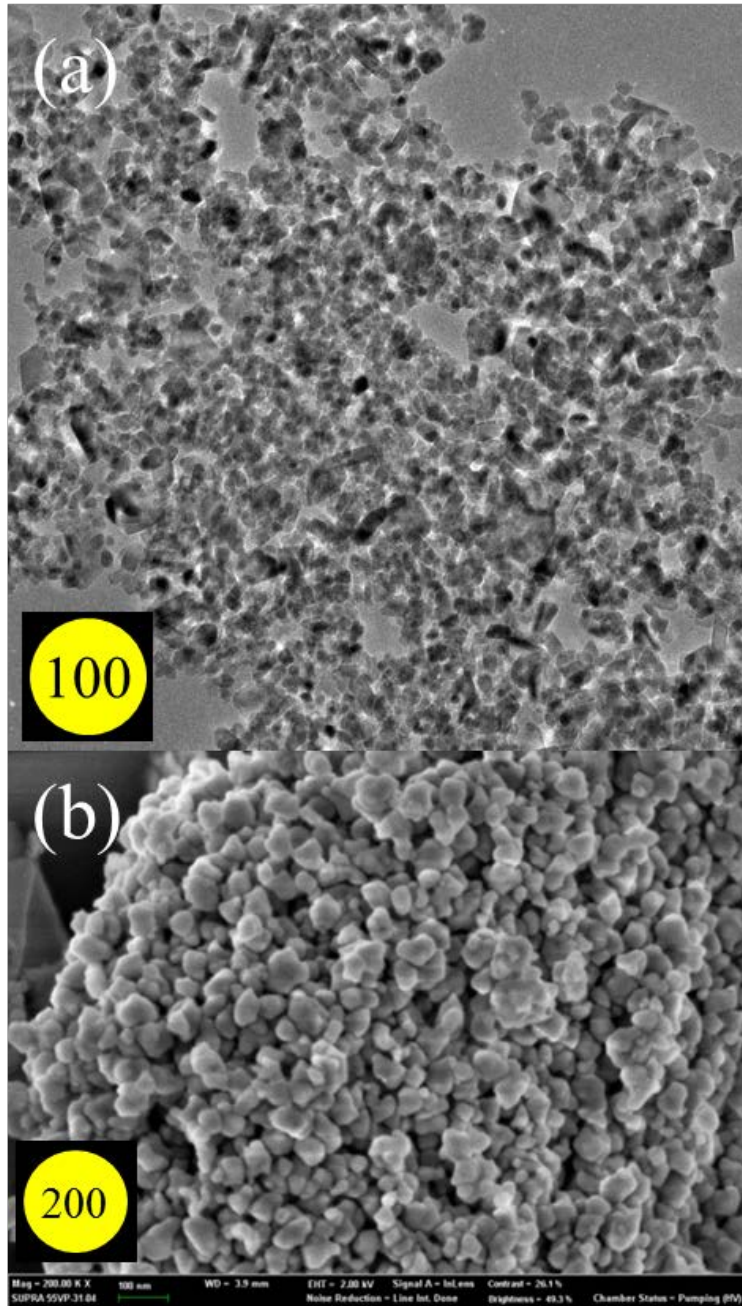


그림 5-10. (a) 초임계수를 사용하여 제조한 순수한
 아나타아제(anatase) 구조로 구성된 이산화 티타늄의 투과현미경 사진
 (b) (a)를 사용하여 제조한 티탄산 바륨의 주사현미경 사진

5.2.2 T_{NR} 전구체를 통한 티탄산 바륨의 합성 메커니즘 확인

제자리 변환 메커니즘의 특징은 이산화티타늄의 크기와 모양이 유지되면서 티탄산 바륨으로 전환된다는 점이다. 합성 메커니즘이 제자리 변환 메커니즘임을 확인하기 위하여 본 연구에서는 전구체로서 4.3.1에서 제조한 막대기 모양의 이산화 티타늄(T_{NR})을 사용하여 티탄산 바륨을 제조하여 보았다. 그림 5-11 에는 T_{NR} 을 사용하여 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진이 나와있다. 예상과는 달리, 막대기 모양의 전구체를 사용하였음에도 불구하고 모서리가 둥근 육면체 모양의 티탄산 바륨입자가 제조되었다. 전구체의 모양에 상관없이, 제조된 입자가 모두 모서리가 둥근 육면체 모양의 입자가 형성됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 초임계수에서 티탄산 바륨입자가 제조될 때, 제자리 변환 메커니즘이 아닌, 용해-침전 메커니즘에 의해 형성된다는 것을 의미한다.

용해-침전 메커니즘을 확인하기 위하여 그림 5-1의 초기 바륨과 티타늄의 몰비를 1로 하고 반응 시간을 10분으로 하여 제조한 티탄산 바륨입자를 투과 현미경으로 관찰하여 보았다. 그림 5-12 의 큰 입자에서는 두 방향의 격자가 관찰되었는데, 격자의 간격이 각각 2.8 Å 과 4.05 Å 였다. 이 격자 간격은 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과 중

2θ 값이 22° 일 때의 (100) 면과 31.5° 일 때의 (110) 면의 격자 상수와 일치한다. 따라서 큰 입자는 티탄산 바륨이라고 할 수 있다. 그림 5-13 의 작은 입자의 격자간격은 3.48 \AA 였으며, 이 격자간격은 이산화 티타늄의 X선 회절분석 결과 중 2θ 값이 22° 일 때의 (100) 면의 격자상수와 일치한다. 따라서 작은 입자들은 이산화 티타늄이라고 할 수 있을 것이다. 또한 각 입자의 EDS분석 결과를 각각 그림 5-12 (e) 와 5-13 (d)에 나타내었다. 큰 입자에서는 바륨과 티타늄 원소가 동시에 검출된 반면, 작은 입자에서는 티타늄 원소만이 검출된 것을 볼 수 있었다. 이 결과를 통해서 그림 5-12. (a)는 티탄산 바륨과 이산화 티타늄의 섞인 모습이라고 볼 수 있다. 이는 아직 이산화 티타늄이 용해 중이었으며, 티탄산 바륨의 결정성장 중인 모습이라고 할 수 있을 것이다. 이를 통해 티탄산 바륨이 합성될 때, 이산화 티타늄은 수산화 티타늄 복합 이온으로 용해 후, 다시 수산화 바륨과 반응하여 티탄산 바륨이 되는 용해 침전 메커니즘을 통해 합성된다는 것을 확인 할 수 있었다.

전구체로 사용된 이산화 티타늄의 크기가 제조된 티탄산 바륨 입자의 크기와 비슷한 결과를 토대로 수열 합성법으로 제자리 변환 메커니즘이라고 결론을 내린 Hu와 Habib의 결론을 확인하기 위하여 Habib과 같은 조건에서 T_{NR} 을 사용하여 티탄산 바륨 입자를 제조하였다. 그림 5-13은 각각 120°C , 150°C , 170°C 에서 일반 수열합성법으로 16 시간 동안 제조한 티탄산 바륨 입자의 주사현미경

사진이다. 그림 5-14 (a)의 120 °C에서 제조된 티탄산 바륨 분말에는 막대기 모양의 입자와 약 170 nm 크기의 모서리가 둥근 육면체 모양의 입자가 섞여 있는 것을 볼 수 있다. 그림 5-14 (b)의 150 °C 에서 합성된 티탄산 바륨 분말에도 역시 막대기 모양의 입자가 약 150 nm 크기의 입자와 섞여 있는 것을 볼 수 있다. 그림 5-14 (c)의 170 °C 에서 합성된 티탄산 바륨 분말에는 앞선 막대기 모양의 입자는 존재하지 않았으며, 약 100 nm 크기의 티탄산 바륨 입자가 제조됨을 볼 수 있었다.

120 °C와 150 °C 에서 합성된 분말에 존재하는 막대기 모양의 입자가 반응하지 않고 남아있는 이산화 티타늄인지 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였으며, 그림 5-15에 그 결과를 나타내었다. X선 회절분석 결과, 남아있는 이산화 티타늄의 X선 회절 피크는 존재하지 않으며, 모든 입자가 티탄산 바륨인 것으로 확인되었다. 이 결과로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다. 150 °C 이하의 저온에서 수열합성법으로 티탄산 바륨을 합성할 때는 용해-침전 메커니즘과 제자리 변환 메커니즘이 동시에 일어난다. 두 메커니즘이 경쟁적으로 일어나는데, 온도가 높아지면 높아질수록 바륨 이온이 이산화 티타늄의 격자 속으로 확산되어 들어가는 반응보다 이산화 티타늄이 수산화 티타늄 복합 이온으로 용해되어 나오는 반응이 우세하게 되기 때문에 점차 용해-침전 메커니즘이 우세하게 일어난다. 170 °C 이상의 온도에서 수열합성이 진행되는 경우, 이산화 티타늄이 용해되는 반응이

훨씬 빠르게 되어 거의 모든 입자가 용해-침전 메커니즘을 통해 일어난다. Habib의 결과를 보더라도 같은 크기의 전구체를 사용할 때에도 합성하는 온도가 높아지면 입자의 크기가 조금씩 작아지는 결과를 보였다. 이러한 결과를 볼 때 Habib의 실험에서도 용해-침전 메커니즘이 함께 일어났음을 알 수 있다.

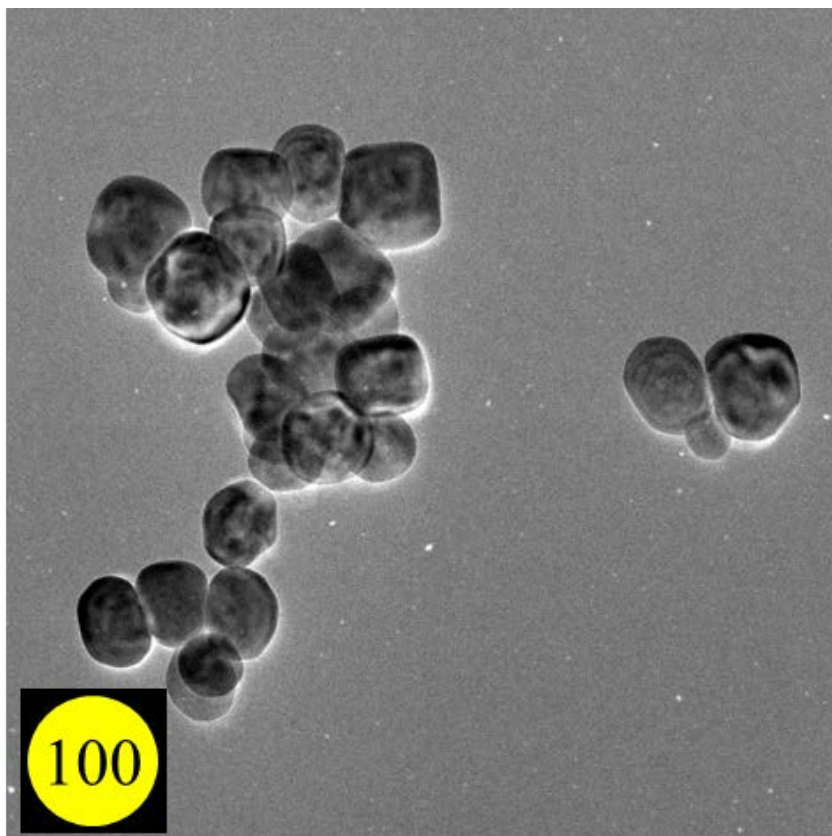


그림 5-11. T_{NR} 을 전구체로 하여 제조한 티탄산 바륨 입자의 투과현미경 사진

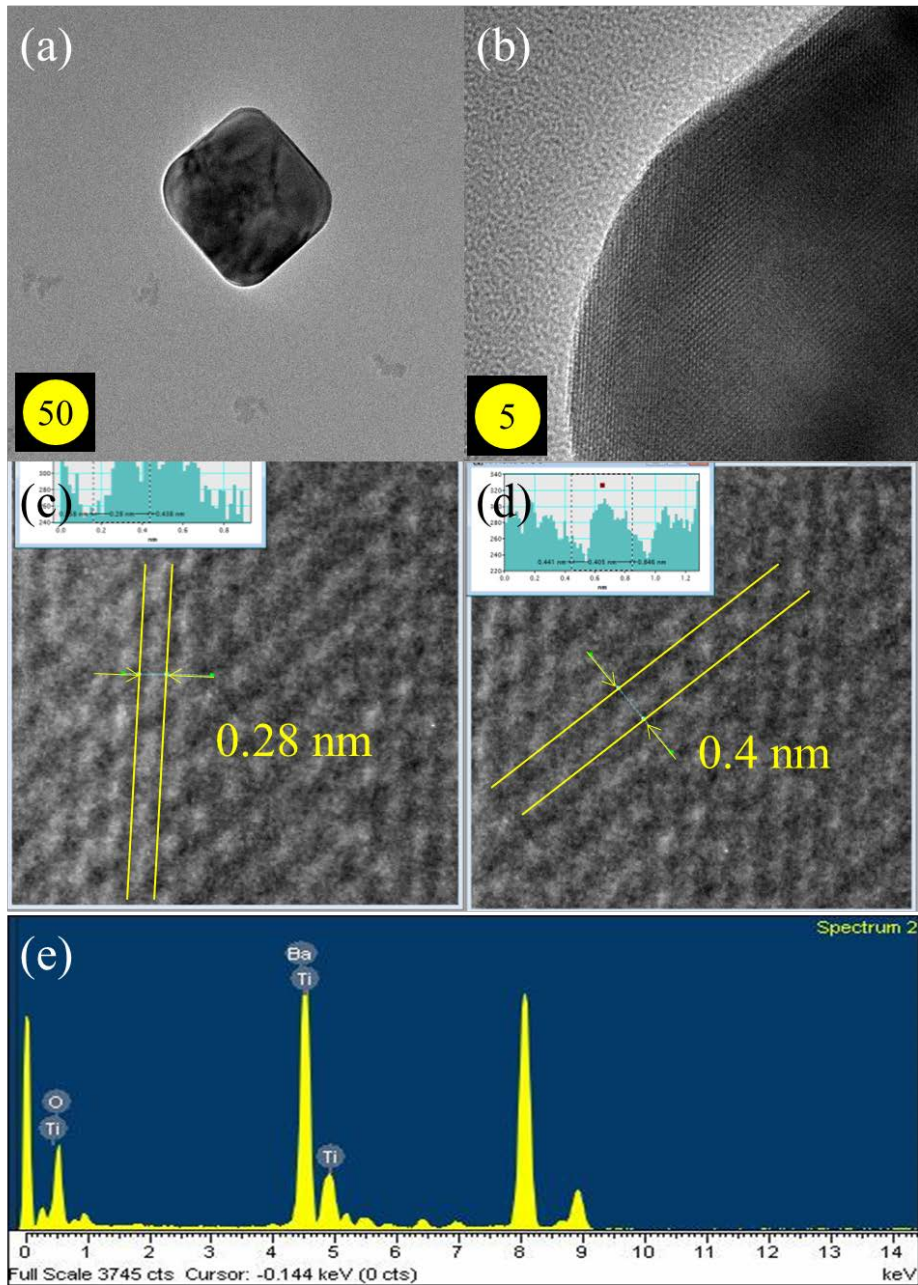


그림 5-12. T110을 전구체로 하여 $[Ba]/[Ti] = 2$, 10분 조건에서 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진

- (a) 큰 입자와 작은 입자의 섞인 모습
- (b), (c), (d) 큰 입자의 격자 분석
- (e) 큰 입자의 EDS 분석

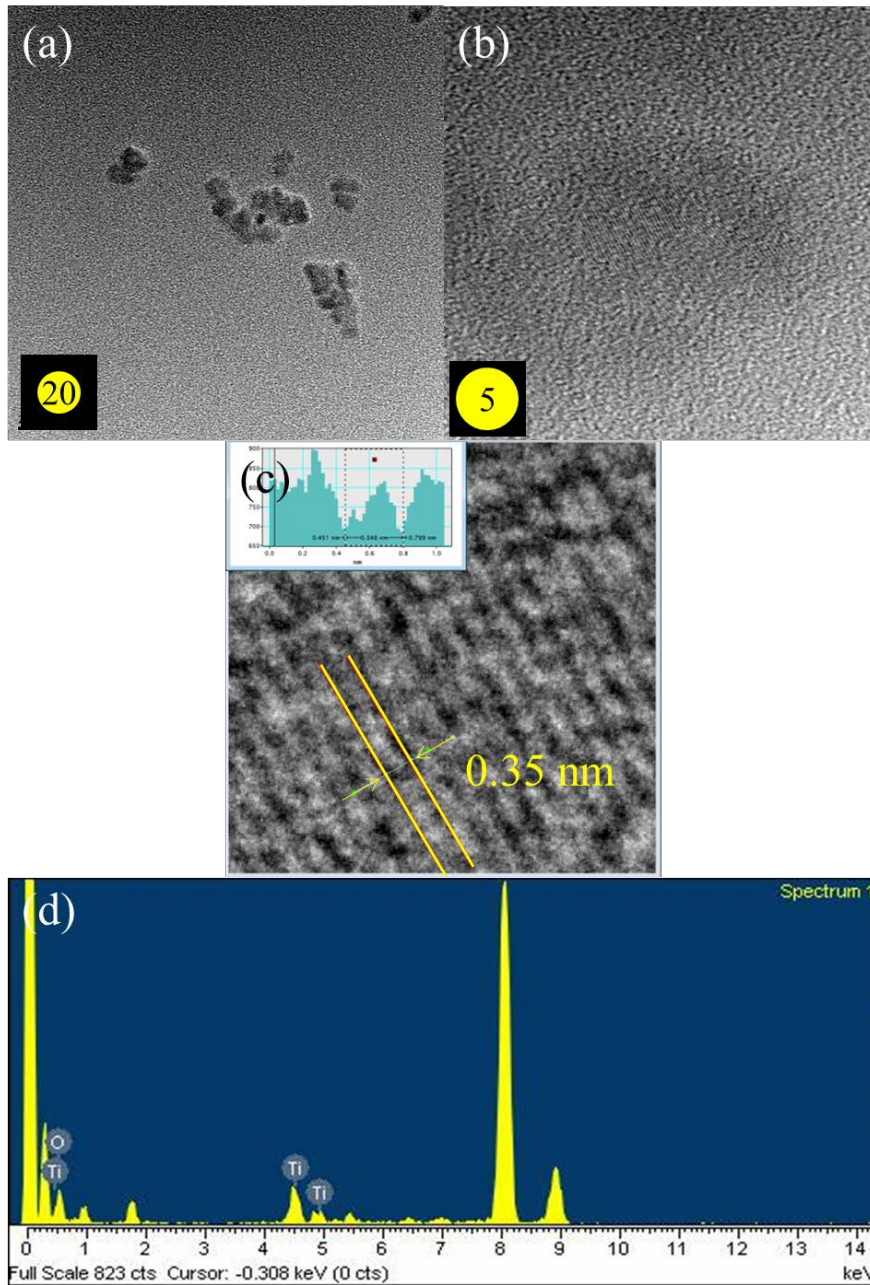


그림 5-13. T110을 전구체로 하여 $[Ba]/[Ti] = 2$, 10분 조건에서 제조한 티탄산 바륨의 투과현미경 사진

- (a) 작은 입자의 모습
- (b), (c) 작은 입자의 격자 분석
- (d) 작은 입자의 EDS 분석

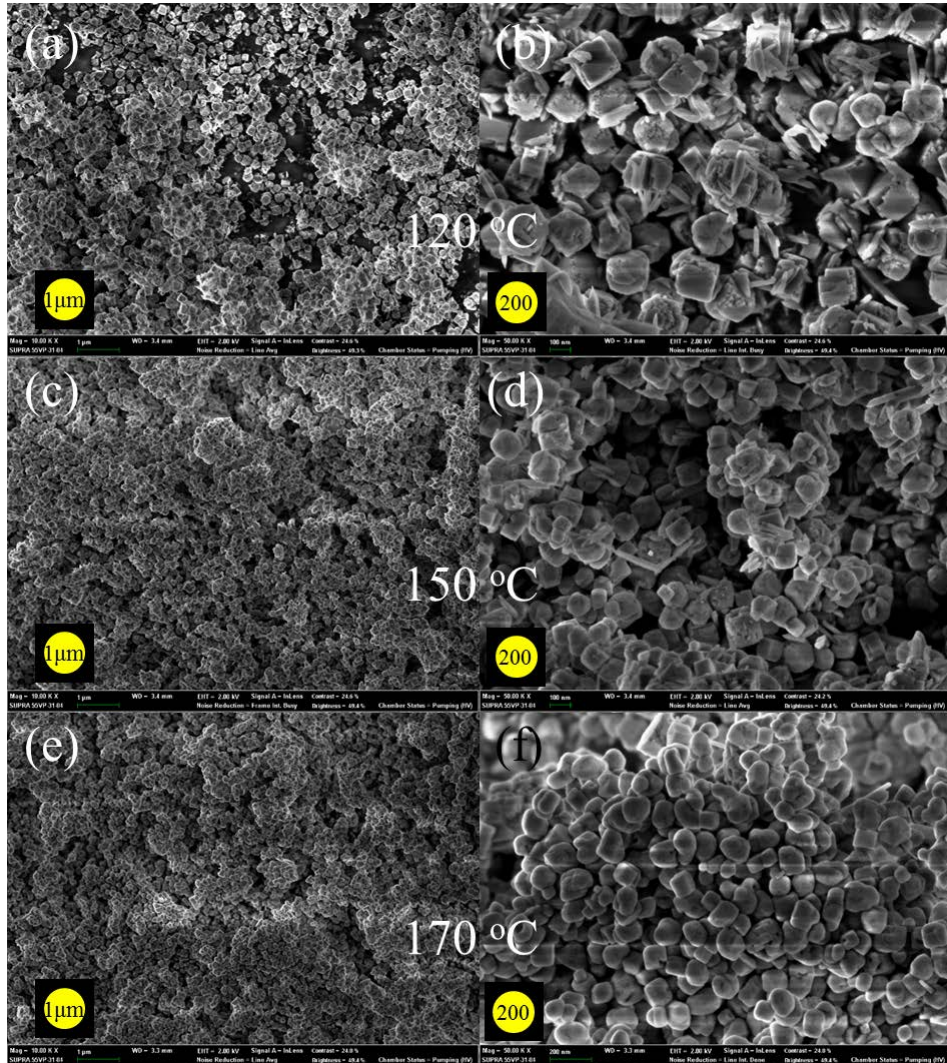


그림 5-14. T_{NR} 을 전구체로 사용하여 120 °C, 150 °C, 170 °C 에서 16시간동안 일반 수열합성법으로 제조한 티탄산 바륨의 주사현미경 사진

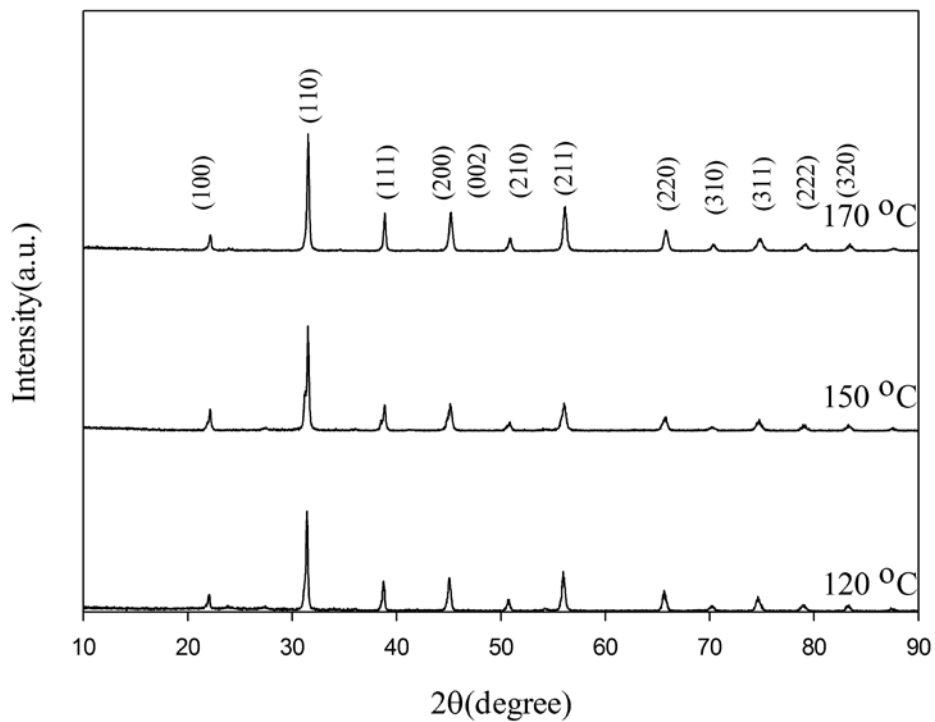
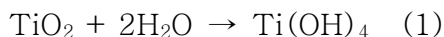


그림 5-15. T_{NR} 을 전구체로 사용하여 120 °C, 150 °C, 170 °C 에서 16시간동안 일반 수열합성법으로 제조한 티탄산 바륨의 X선 회절분석 결과

5.3 티탄산 바륨 입자의 크기 조절

앞선 단락에서 티탄산 바륨은 초임계수에서 용해-침전 메커니즘을 통해 형성된 것을 확인하였다. 용해-침전 메커니즘에서는 다음과 같은 반응식으로 이산화 티타늄이 완전히 녹은 후, 다시 티탄산 바륨으로 재결정되기 때문에 초기 이산화 티타늄의 입자 크기와 티탄산 바륨의 입자 크기가 연관관계가 없다고 할 수 있다.



하지만, 그림 5-6과 5-7에서 볼 수 있듯이 형성된 티탄산 바륨의 입자 크기가 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 입자크기와 비례함을 볼 수 있었다. 이러한 현상의 원인을 밝혀보고자 다음과 같은 가설을 세워보았다.

가설 1. 이산화 티타늄이 용해되는 반응 (1)은 티탄산 바륨으로 침전되는 반응 (2)에 비해 느리게 진행된다. 따라서 티탄산 바륨의 핵성성 반응은 반응 (1)의 속도에 따라 결정된다.

가설 2. 이산화 티타늄의 용해 반응은 이산화 티타늄의 비표면적에 비례한다.

가설 3. 티탄산 바륨의 침전 반응은 수산화 티타늄 복합 이온이 생성되는 즉시 일어난다.

표 5-1에는 전구체로 사용된 세 종류의 이산화 티타늄인 T110, T25, T_{NR}의 BET 분석 결과가 나타나 있다. 각 전구체의 표면적과 그 전구체를 이용하여 합성된 입자의 크기를 보면, 전구체의 표면적과 합성된 티탄산 바륨의 입자 크기가 반비례함을 볼 수 있다.

또한 수산화 티타늄 복합이온의 반응속도를 확인하기 위하여 수산화 티타늄 이온을 직접 제조하여 실험을 진행하여 보았다. 그림 5-16에는 제조한 수산화 티타늄을 전구체로 하여 각각 30초와 20분간 반응시킨 입자의 주사 전자현미경 사진과 X선 회절분석 결과가 나와 있다. X선 회절분석 결과를 통하여 보면, 이미 30초 안에 빠른 반응시간을 통하여 티탄산 바륨입자가 이미 형성되었음을 알 수 있다. 또한 이미 형성된 입자는 반응 시간에 따라 서로 결합하거나 응집되지 않고 계속해서 그 크기를 유지하고 있음을 알 수 있다, 따라서 다음과 같은 반응 진행 과정이 일어난다고 결론을 내릴 수 있다. 표면적이 큰 이산화 티타늄을 전구체로 사용하는 경우, 초기에 수산화티타늄 복합 이온으로 용해되는 양이 표면적이 작은 이산화 티타늄을 사용하는 경우보다 더 많게 된다. 이 때 티탄산 바륨으로 침전되는 반응은 수산화티타늄 복합 이온으로 용해되어 나온 즉시 일어나기 때문에 초기에 수산화티타늄 복합이온의 양이 많을수록 많은 수의 티탄산 바륨 핵이 생성된다. 즉, 표면적이 큰 이산화 티타늄을 사용하게 되면 초기 티탄산 바륨의 핵의 수가 많아지게

되는 것이다. 이 후, 계속해서 이산화 티타늄이 용해되어 티탄산 바륨으로 침전이 되는데, 이미 티탄산 바륨의 핵이 생성되어 있기 때문에, 나머지 티타늄은 티탄산 바륨 핵의 결정성장에 사용된다. 이 때, 공정에 넣은 이산화티타늄의 질량은 같은데, 티탄산 바륨 핵의 수가 상대적으로 더 많으면, 결국에 입자 하나하나에 공급되는 티타늄의 양이 작으므로 결정성장이 더 빨리 끝나게 된다. 즉, 표면적이 큰 이산화 티타늄을 전구체를 사용하면 초기 티탄산 바륨의 핵의 수가 많게 되고, 결국에 입자 하나당 결정성장에 재료로 사용되는 티타늄의 양이 상대적으로 적기 때문에 결정성장이 제한되게 된다. 따라서 상대적으로 더 작은 입자 크기를 갖는 티탄산 바륨이 제조되는 것이다. 이러한 현상은 그림 5-18에 도식화하여 표현하였다.

표 5-1. 전구체로 사용된 이산화 티타늄의 BET분석 결과

Sample	Surface area (m ² /g)
T110	8.1
T25	43.0
T _{NR}	34.2

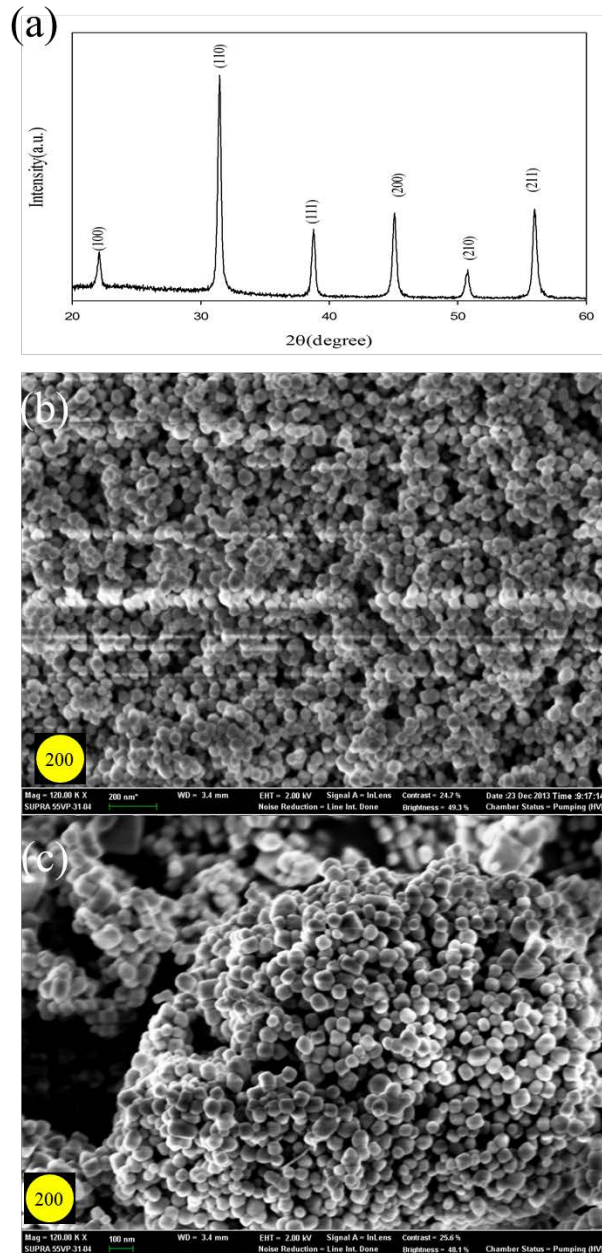


그림 5-16 Ti(OH)_4 를 전구체로 하여 합성한 티탄산 바륨의 x 선 회절 분석결과 및 주사현미경 사진 (a) Ti(OH)_4 와 Ba(OH)_2 를 30 초간 반응시켜 얻은 분말의 X 선 회절분석 결과 (b) Ti(OH)_4 와 Ba(OH)_2 를 30 초간 반응시켜 얻은 분말의 주사 현미경 분석 결과 (c) Ti(OH)_4 와 Ba(OH)_2 를 20 분간 반응시켜 얻은 분말의 주사 현미경 분석 결과

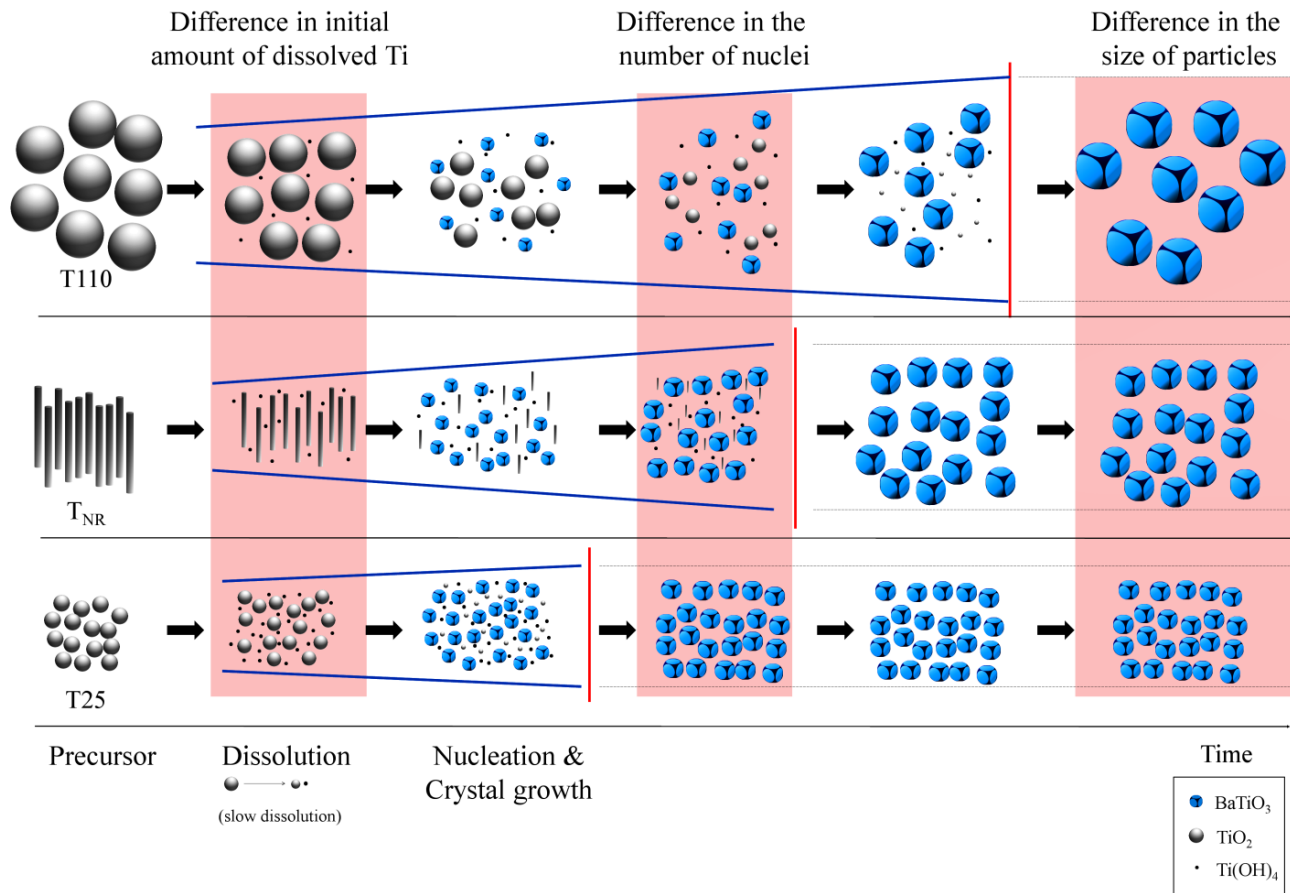


그림 5-17. 용해-침전 효과와 이산화 티타늄 전구체의 표면적에 따라 제조되는 티탄산 바륨 입자의 크기 조절 원리

6. 결론 및 향후 과제

지금까지 티탄산 바륨을 초임계수로 제조하는 공정에서 합성 메커니즘과 입자의 크기 조절에 대하여 고찰하여 보았다. 본 연구에서는 초임계수를 이용하여 티탄산 바륨 나노입자를 합성하였으며, 전구체로서 크기와 모양이 다른 이산화 티타늄과 수산화 바륨을 사용하였다.

합성된 티탄산 분말의 X선 회절분석을 통하여 이산화 티타늄 전구체의 크기에 따라 최적화된 반응 조건이 달랐음을 보였다. 110 nm 크기의 이산화 티타늄을 전구체로 사용하였을 때에는 강염기인 수산화 칼륨을 첨가하여야 반응하지 않고 남은 이산화 티타늄 없이 순수한 티탄산 바륨 입자를 합성할 수 있었지만, 크기가 25 nm인 이산화 티타늄을 전구체로 사용하였을 때에는 수산화 칼륨의 첨가 없이 순수한 티탄산 바륨 입자를 얻을 수 있었다.

전구체의 크기에 따라 제조된 입자의 크기가 다른 입자의 현미경 사진을 통해 관찰할 수 있었다. 크기가 25 nm인 이산화 티타늄으로부터는 크기가 30 nm인 티탄산 바륨 입자가 생성된 반면 크기가 110 nm 인 이산화 티타늄으로부터는 크기가 100 nm 인 티탄산 바륨 입자가 제조되었다. 이전 문헌에서도 수열합성을 할 때 전구체의 크기에 따라 제조된 입자의 크기가 다른 결과를 보였고, 그 결과를 토대로 티탄산 바륨의 합성 메커니즘이 제자리 변환 메커니즘이라는

결론을 내렸다. 초임계수에서의 합성 메커니즘을 확인하기 위하여 본 연구에서는 막대기 모양의 이산화 티타늄을 사용하였다. 제자리 변환 메커니즘을 통해 티탄산 바륨이 형성될 때는 이산화 티타늄의 크기와 모양이 유지되면서 티탄산 바륨이 합성되기 때문에 막대기 모양의 티탄산 바륨이 합성될 것이 기대되었지만 구형의 이산화 티타늄을 사용하였을 때의 합성된 티탄산 바륨의 모양과 유사한 모양을 갖는 티탄산 바륨 입자가 형성되었음을 확인하였고, 이를 통해 티탄산 바륨의 합성 메커니즘은 용해-침전 메커니즘임이 밝혀졌다.

초임계수에서 용해-침전 메커니즘을 통해 티탄산 바륨 입자가 형성되었지만 이산화 티타늄 전구체의 크기에 따라 합성되는 티탄산 바륨 입자 크기가 조절되는 경향은 이산화 티타늄 전구체의 표면적 분석을 통해 그 원리를 밝힐 수 있었다. 용해-침전 메커니즘은 이산화 티타늄의 용해 반응과 티탄산 바륨의 침전 반응으로 이루어져 있는데, 이산화 티타늄의 용해가 순식간에 일어나지 않고 이산화 티타늄의 표면적에 따라 용해 속도가 달라진다. 따라서 반응 초기에 용해되는 이산화 티타늄의 양이 결정되고 티탄산 바륨의 핵의 수가 결정되는 것이다. 결국 표면적이 큰 이산화 티타늄을 전구체로 사용하면 초기에 생성되는 티탄산 바륨의 핵의 수가 많아지게 되고, 많은 핵의 수는 티탄산 바륨 입자의 결정성장이 제한하게 되기 때문에 합성되는 입자의 크기가 작아진다.

본 연구를 통해 티탄산 바륨 입자의 수열합성시의 합성 메커니즘을

밝힐 수 있었으며, 초임계수를 통해 티탄산 바륨 입자의 크기를 조절하는 요인 중 가장 중요한 인자가 티타늄 전구체의 표면적임을 알 수 있었다.

향후 과제는 초임계수를 통해 합성한 티탄산 바륨 입자의 유전율 등의 물성을 분석하고, 그 물성을 최대한 이끌어낼 수 있는 입자의 크기를 분석하여 최종적으로 초임계수열합성법을 통해 산업적으로 대량생산하는 것이라고 할 수 있을 것이다. 또한 초임계수열합성을 통하여 여러 전이금속을 티탄산 바륨에 도핑시키는 연구를 진행하여, 입자의 물성을 높이는 연구 또한 과제라고 할 수 있을 것이다.

참고 자료

- [1] W. J. Olszewski Gas Liquefaction Process and Apparatus. 1972.
- [2] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE Journal*, Vol. 41, pp. 1723–1778, 1995.
- [3] H. Namatsu, K. Yamazaki, K. Kurihara, Supercritical Drying for Nanostructure Fabrication without Pattern Collapse, *Microelectronic Engineering*, Vol. 46, pp. 129–132, 1999.
- [4] Y. E. Gorbaty, A. Kalinichev, Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimental results, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, pp. 5336–5340, 1995.
- [5] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, M. Parrinello, Hydrogen Bonding and Dipole Moment of Water at Supercritical Conditions: A First-Principles Molecular Dynamics Study, *Physical Review Letters*, Vol. 85, pp. 3245, 2000.
- [6] J. Kindt, C. Schmittenmaer, Far-Infrared Dielectric Properties of Polar Liquids Probed by Femtosecond Terahertz Pulse Spectroscopy,

The Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, pp. 10373–10379, 1996.

[7] M. Uematsu, E. Franck, Static Dielectric Constant of Water and Steam. *American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards*: 1980.

[8] M. LAGREGA, P. BUCKINGHAM, J. EVANS, Hazardous Waste Management. 2001.

[9] M. Bermejo, M. Cocero, Supercritical Water Oxidation: A Technical Review, *AIChE Journal*, Vol. 52, pp. 3933–3951, 2006.

[10] Y. H. Shin, N. C. Shin, B. Veriansyah, J. Kim, Y.-W. Lee, Supercritical Water Oxidation of Wastewater from Acrylonitrile Manufacturing Plant, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, pp. 1142–1147, 2009.

[11] T. J. Houser, Y. Zhou, X. Liu, The Destruction of Selected Hazardous Compounds Using Supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 9, pp. 106–112, 1996.

[12] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions, *Industrial &*

Engineering Chemistry Research, Vol. 39, pp. 4901–4907, 2000.

[13] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal Technology for Nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. 53, pp. 117–166, 2007.

[14] J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, Y. Hatakeyama, T. Adschiri, Colloidal Ceria Nanocrystals: A Tailor-Made Crystal Morphology in Supercritical Water, *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 203–206, 2007.

[15] C. Xu, A. S. Teja, Supercritical Water Synthesis and Deposition of Iron oxide (α -Fe₂O₃) Nanoparticles in Activated Carbon, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, pp. 135–141, 2006.

[16] R. Viswanathan, R. B. Gupta, Formation of Zinc Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 27, pp. 187–193, 2003.

[17] T. Noguchi, K. Matsui, N. M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid synthesis of α -Al₂O₃ Nanoparticles in Supercritical Water by Continuous Hydrothermal Flow Reaction System, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 46, pp. 129–136, 2008.

[18] K. J. Ziegler, R. C. Doty, K. P. Johnston, B. A. Korgel, Synthesis of Organic Monolayer–Stabilized Copper Nanocrystals in Supercritical Water, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123, pp. 7797–7803, 2001.

[19] J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, J. S. Pedersen, J. Chevallier, S. B. Iversen, B. B. Iversen, Critical Size of Crystalline ZrO_2 Nanoparticles Synthesized in Near–and Supercritical Water and Supercritical Isopropyl Alcohol, *ACS Nano*, Vol. 2, pp. 1058–1068, 2008.

[20] K. Kanamura, A. Goto, R. Y. Ho, T. Umegaki, K. Toyoshima, K. i. Okada, Y. Hakuta, T. Adschiri, K. Arai, Preparation and Electrochemical Characterization of LiCoO_2 Particles Prepared by Supercritical Water Synthesis, *Electrochemical and Solid–State Letters*, Vol. 3, pp. 256–258, 2000.

[21] J. Lee, A. S. Teja, Synthesis of LiFePO_4 Micro and Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2105–2109, 2006.

[22] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, Effect of Water Density on Polymorph of BaTiO_3 Nanoparticles Synthesized under Sub and

Supercritical Water Conditions, *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 1387–1390, 2005.

[23] M. Atashfaraz, M. Shariaty–Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, Effect of Titanium Dioxide Solubility on the Formation of BaTiO₃ Nanoparticles in Supercritical Water, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 257, pp. 233–237, 2007.

[24] K. Matsui, T. Noguchi, N. M. Islam, Y. Hakuta, H. Hayashi, Rapid Synthesis of BaTiO₃ Nanoparticles in Supercritical Water by Continuous Hydrothermal Flow Reaction System, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 310, pp. 2584–2589, 2008.

[25] K. H. Ahn, Y. Lee, M. Kim, H.–s. Lee, Y.–S. Youn, J. Kim, Y.–W. Lee, Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution–Precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. pp. 2013.

[26] S. Rho, S. Park, Influence of Stoichiometry and Alkalinity on Barium Hexaferrite Formation Via the Supercritical Water Crystallization Method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 19, pp. 120–125, 2002.

[27] T. Mousavand, S. Takami, M. Umetsu, S. Ohara, T. Adschiri, Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Nanoparticles, *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 1445–1448, 2006.

[28] M. J. Antal Jr, Effects of Reactor Severity on the Gas–Phase Pyrolysis of Cellulose–and Kraft Lignin–Derived Volatile Matter, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 22, pp. 366–375, 1983.

[29] M. P. Aznar, M. A. Caballero, J. Gil, J. A. Martín, J. Corella, Commercial Steam Reforming Catalysts to Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 37, pp. 2668–2680, 1998.

[30] M. J. Antal Jr, A Review of the Vapor Phase Pyrolysis of Biomass Derived Volatile Matter. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Springer: 1985; pp 511–537.

[31] T. Minowa, Z. Fang, Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures, *Journal of Chemical*

Engineering of Japan, Vol. 31, pp. 488–491, 1998.

[32] M. Modell, Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge, Eds. Springer: 1985; pp 95–119.

[33] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, pp. 2883–2890, 2000.

[34] T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi, Cellulose Decomposition in Hot-Compressed Water with Alkali or Nickel Catalyst, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 13, pp. 253–259, 1998.

[35] P. Kritzer, E. Dinjus, An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO): Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 83, pp. 207–214, 2001.

[36] E. F. Gloyna, L. Li, Supercritical Water Oxidation: An Engineering Update, *Waste Management*, Vol. 13, pp. 379–394, 1993.

- [37] T. Mizokawa, A. Fujimori, Electronic Structure and Orbital Ordering in Perovskite-Type 3d Transition-Metal Oxides Studied by Hartree-Fock Band-Structure Calculations, *Physical Review B*, Vol. 54, pp. 5368–5380, 1996.
- [38] I. O. Troyanchuk, L. S. Lobanovsky, D. D. Khalyavin, S. N. Pastushonok, H. Szymczak, Magnetic and magnetotransport properties of Co-doped manganites with perovskite structure, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 210, pp. 63–72, 2000.
- [39] R. E. Cohen, Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides, *Nature*, Vol. 358, pp. 136–138, 1992.
- [40] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, X. Gonze, Dynamical Atomic Charges: The Case of ABO_3 Compounds, *Physical Review B*, Vol. 58, pp. 6224, 1998.
- [41] I. G. Siny, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, Cation Arrangement in the Complex Perovskites and Vibrational Spectra, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 29, pp. 385–390, 1998.
- [42] J. Stahn, J. Chakhalian, C. Niedermayer, J. Hoppler, T. Gutberlet,

J. Voigt, F. Treubel, H. U. Habermeier, G. Cristiani, B. Keimer, C. Bernhard, Magnetic Proximity Effect in Perovskite Superconductor/Ferromagnet Multilayers, *Physical Review B*, Vol. 71, pp. 140509, 2005.

[43] H. Falcon, M. Martinez-Lope, J. Alonso, J. Fierro, Defect $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ($\delta = 0.05 - 0.45$) Perovskites: Bulk and Surface Structures and Their Relevance in CO Oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 26, pp. 131–142, 2000.

[44] H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi, T. Seiyama, Catalytic Combustion of Methane Over Various Perovskite-Type Oxides, *Applied Catalysis*, Vol. 26, pp. 265–276, 1986.

[45] D. Ferri, L. Forni, Methane Combustion on Some Perovskite-Like Mixed Oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 16, pp. 119–126, 1998.

[46] R. Bontchev, K. Cheshkova, D. Mehandjiev, J. Darriet, Nitric Oxide Decomposition Over $\text{BaRu}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.33, 0.50, 0.67, 1.00$) Perovskite-Like Catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 63, pp. 121–127, 1998.

- [47] A. Kudo, H. Kato, S. Nakagawa, Water Splitting into H_2 and O_2 on New $Sr_2M_2O_7$ ($M = Nb$ and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, pp. 571–575, 2000.
- [48] M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, D. S. Ginley, Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient Photoassisted Electrolysis of Water at Zero Applied Potential, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 98, pp. 2774–2779, 1976.
- [49] S. Miyake, R. Ueda, On Polymorphic Change of $BaTiO_3$, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 1, pp. 32–33, 1946.
- [50] K. Tkacz-Śmiech, A. Koleżyński, W. Ptak, Crystal–Chemical Aspects of Phase Transitions in Barium Titanate, *Solid State Communications*, Vol. 127, pp. 557–562, 2003.
- [51] J. Neaton, K. Rabe, Theory of Polarization Enhancement in Epitaxial $BaTiO_3/SrTiO_3$ Superlattices, *Applied Physics Letters*, Vol. 82, pp. 1586–1588, 2003.
- [52] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric Crystals. *Dover Publications*

New York: 1993.

[53] M. Vijatović, J. Bobić, B. Stojanović, History and Challenges of Barium Titanate: Part II, *Science of Sintering*, Vol. 40, pp. 235–244, 2008.

[54] S. Roberts, Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate, *Physical Review*, Vol. 71, pp. 890, 1947.

[55] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 72, pp. 1555–1558, 1989.

[56] B. D. Begg, E. R. Vance, J. Nowotny, Effect of Particle Size on the Room-Temperature Crystal Structure of Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77, pp. 3186–3192, 1994.

[57] D. McCauley, R. E. Newnham, C. A. Randall, Intrinsic Size Effects in a Barium Titanate Glass-Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, pp. 979–987, 1998.

[58] H. I. Hsiang, F. S. Yen, Effect of Crystallite Size on the Ferroelectric Domain Growth of Ultrafine BaTiO₃ Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 1053–1060, 1996.

[59] A. V. Polotai, A. V. Ragulya, C. A. Randall, Preparation and Size Effect in Pure Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics, *Ferroelectrics*, Vol. 288, pp. 93–102, 2003.

[60] S. Yoon, S. Baik, M. G. Kim, N. Shin, I. Kim, Synthesis of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles Via Alkoxide– Hydroxide Sol-Precipitation: Effect of Water Addition, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp. 311–314, 2007.

[61] H. Xu, L. Gao, J. Guo, Preparation and Characterizations of Tetragonal Barium Titanate Powders by Hydrothermal Method, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 1163–1170, 2002.

[62]

[http://www.electron.frba.utn.edu.ar/~jcecconi/Bibliografia/Datasheet
s_y_AppNotes_Varias/Siemens_Components_00750087.pdf](http://www.electron.frba.utn.edu.ar/~jcecconi/Bibliografia/Datasheets_y_AppNotes_Varias/Siemens_Components_00750087.pdf)

[63] D. Tagare, Electrical Power Capacitors. *Tata McGraw–Hill Education*: 2001.

[64] Y. Sakabe, Multilayer Ceramic Capacitors, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, pp. 584–587, 1997.

- [65] S. Yoon, S. Baik, M. G. Kim, N. Shin, Formation Mechanisms of Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles in Alkoxide– Hydroxide Sol-Precipitation Synthesis, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 1816–1821, 2006.
- [66] T. Yonezawa, S. Takeoka, H. Kishi, K. Ida, M. Tomonari, The Preparation of Copper Fine Particle Paste and its Application as the Inner Electrode Material of a Multilayered Ceramic Capacitor, *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 145706, 2008.
- [67] A. V. Polotai, G. Y. Yang, E. C. Dickey, C. A. Randall, Utilization of Multiple-Stage Sintering to Control Ni Electrode Continuity in Ultrathin Ni– BaTiO₃ Multilayer Capacitors, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp. 3811–3817, 2007.
- [68] X.–h. Du, J. Zheng, U. Belegundu, K. Uchino, Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Near the Morphotropic Phase Boundary, *Applied Physics Letters*, Vol. 72, pp. 2421–2423, 1998.
- [69] B. Jaffe, R. S. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics, *Journal of Applied Physics*, Vol. 25, pp. 809–810, 1954.

- [70] J. Cheng, Z. Meng, L. Eric Cross, Piezoelectric Performances of Lead-Reduced $(1-x)(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Ga}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{O}_{3-x}(\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1})\text{TiO}_3$ Crystalline Solutions in the Morphotropic Phase Boundary, *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, pp. 6611–6615, 2004.
- [71] Y. Ohara, K. Koumoto, H. Yanagida, Barium Titanate Ceramics with High Piezoelectricity Fabricated from Fibrous Particles, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 68, pp. C108–C109, 1985.
- [72] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, S. Tsurekawa, Lead-Free Barium Titanate Ceramics with Large piezoelectric Constant Fabricated by Microwave Sintering, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, pp. L30–L32, 2006.
- [73] T. Karaki, K. Yan, M. Adachi, Barium Titanate Piezoelectric Ceramics Manufactured by Two-Step Sintering, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, pp. 7035, 2007.
- [74] S. Wada, K. Takeda, T. Tsurumi, T. Kimura Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties, *Micro-NanoMechatronics and Human Science, 2007. MHS '07. International Symposium on*, 11–14 Nov. 2007, 2007; pp 372–376.

- [75] J. L. Gonzalez, A. Rubio, F. Moll, Human Powered Piezoelectric Batteries to Supply Power to Wearable Electronic Devices, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, Vol. 10, pp. 34–40, 2002.
- [76] S. P. Beeby, M. J. Tudor, N. White, Energy Harvesting Vibration Sources for Microsystems Applications, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. R175, 2006.
- [77] J. Apostol, E. Helerea, I. Oltean, A. Matoi Obtaining the High Performance PTC Thermistors Based on Barium Titanate, *Optimization of Electrical and Electronic Equipment, 11th International Conference*, 22–24 May 2008, 2008; pp 119–124.
- [78] H. Ueoka, M. Yodogawa, Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor, *Manufacturing Technology*, Vol. 3, pp. 77–82, 1974.
- [79] M. W. Mancini, P. I. P. Filho, Direct Observation of Potential Barriers in Semiconducting Barium Titanate by Electric Force Microscopy, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, pp. 104501–104506, 2006.

- [80] A. Beauger, J. Mutin, J. Niepce, Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO_3 , *Journal of Materials Science*, Vol. 18, pp. 3041–3046, 1983.
- [81] A. KHOLODKOVA, M. DANCHEVSKAYA, A. FIONOV, Study of Nanocrystalline Barium Titanate Formation in Water Vapour Conditions. In *NANOCON*, Czech Republic, 2012.
- [82] I. MacLaren, C. Ponton, A TEM and HREM Study of Particle Formation During Barium Titanate Synthesis in Aqueous Solution, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 1267–1275, 2000.
- [83] P. Baláž, B. Plešingerová, Thermal Properties of Mechanochemically Pretreated Precursors of BaTiO_3 Synthesis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 59, pp. 1017–1021, 2000.
- [84] U. Manzoor, D. Kim, Synthesis of Nano-Sized Barium Titanate Powder by Solid-State Reaction Between Barium Carbonate and Titania, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 23, pp. 655, 2007.

- [85] W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, R. Gilchrist, Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 56, pp. 1956.
- [86] H. Gopalakrishnamurthy, M. Subba Rao, T. Narayanan Kutty, Thermal Decomposition of Titanyl Oxalates | I: Barium Titanyl Oxalate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 37, pp. 891–898, 1975.
- [87] W.-S. Jung, B.-K. Min, J. Park, D.-H. Yoon, Formation Mechanism of Barium Titanate by Thermal Decomposition of Barium Titanyl Oxalate, *Ceramics International*, Vol. 37, pp. 669–672, 2011.
- [88] A. C. Pierre, Introduction to Sol–Gel Processing. *Springer*: 1998; Vol. 1.
- [89] K. Mazdiasni, R. Dolloff, J. Smith, Preparation of High-Purity Submicron Barium Titanate Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 52, pp. 523–526, 1969.
- [90] M. Kumar, A. Garg, R. Kumar, M. Bhatnagar, Structural, Dielectric and Ferroelectric Study of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Ceramics

Prepared by the Sol– Gel Method, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 403, pp. 1819–1823, 2008.

[91] R. Kavian, A. Saidi, Sol– Gel Derived BaTiO₃ Nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 468, pp. 528–532, 2009.

[92] S.–F. Liu, I. R. Abothu, S. Komarneni, Barium Titanate Ceramics Prepared from Conventional and Microwave Hydrothermal Powders, *Materials Letters*, Vol. 38, pp. 344–350, 1999.

[93] G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, pp. 2707–2726, 1993.

[94] T. Ogihara, H. Aikiyo, N. Ogata, N. Mizutani, Synthesis and Sintering of Barium Titanate Fine Powders by Ultrasonic spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, Vol. 10, pp. 37–50, 1999.

[95] K. Nonaka, S. Hayashi, K. Okada, N. Otsuka, T. Yano, Characterization and Control of Phase Segregation in the Fine Particles of BaTiO₃ and SrTiO₃ Synthesized by the Spray Pyrolysis Method, *Journal of Materials Research*, Vol. 6, pp. 1750–1756, 1991.

[96] M. Z.–C. Hu, V. Kurian, E. A. Payzant, C. J. Rawn, R. D. Hunt,

Wet-Chemical Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Particles | Hydrothermal Conversion of TiO_2 Microspheres to Nanocrystalline BaTiO_3 , *Powder Technology*, Vol. 110, pp. 2–14, 2000.

[97] J. H. Peterson Process for Producing Insoluble Titanates. US2218655 A, Oct. 22, 1940, 1940.

[98] W. Hertl, Kinetics of Barium Titanate Synthesis, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 71, pp. 879–883, 1988.

[99] J. O. Eckert, C. C. Hung-Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka, R. E. Riman, Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 79, pp. 2929–2939, 1996.

[100] N. A. Ovramenko, L. I. Shvets, F. D. Ovcharenko, B. Y. Kornilovich, Kinetics of Hydrothermal Synthesis of Barium Metatitanate, *KINETIKA GIDROTERMAL'NOGO SINTEZA METATITANATA BARIYA*, Vol. 15, pp. 1982–1985, 1979.

[101] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, B. Thierry, Evidence of a Dissolution–Precipitation Mechanism in Hydrothermal

Synthesis of Barium Titanate Poders, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 973–977, 1999.

[102] H.–J. Chen, Y.–W. Chen, Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, pp. 473–483, 2003.

[103] A. Habib, R. Haubner, N. Stelzer, Effect of Temperature, Time and Particle Size of Ti Precursor on Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 152, pp. 60–65, 2008.

[104] Q. Zhang, L. Gao, Preparation of Oxide Nanocrystals with Tunable Morphologies by The Moderate Hydrothermal Method: Insights from Rutile TiO₂, *Langmuir*, Vol. 19, pp. 967–971, 2003.

[105] S.–i. Kawasaki, Y. Xiuyi, K. Sue, Y. Hakuta, A. Suzuki, K. Arai, Continuous Supercritical Hydrothermal Synthesis of Controlled Size and Highly Crystalline Anatase TiO₂ Nanoparticles, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 50, pp. 276–282, 2009.

Abstract

Synthesis of Barium Titanate Nanoparticles Using Supercritical Water

Ki Ho Ahn

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Barium titanate, one of the most widely used perovskite-structured material, has outstanding dielectric property. The applications of barium titanate powders is achieved in the electronics industry including its remarkable use in multi-layer ceramic capacitors (MLCCs).

MLCCs have a critical role in electronic circuit of device as condenser and capacitor. Recently, Capacitors with small sizes and high capacitances are required for miniaturizing advanced electronic devices. To produce these capacitors, many research studies have pursued the synthesis of barium titanate nanoparticles with small sizes and narrow size distribution

Solid-state route is traditional method to synthesize barium titanate.

However, since produced barium titanate powders via solid-state have large size and broad size distribution, substitutable methods such as oxalate-route, sol-gel, and hydrothermal synthesis. Supercritical hydrothermal synthesis is promising method due to its availability of simplicity, small sized particle synthesis, and continuous production.

In previous work, two kinds of formation mechanism during hydrothermal synthesis were suggested; one is in-situ transformation, and the other is dissolution-precipitation route. Several researchers have insisted validity of in-situ transformation, some of others have argued possibility of dissolution-precipitation route depend on their experimental result

In this study, barium titanate nanoparticles were synthesized by supercritical hydrothermal synthesis using barium hydroxide and three types of titanium dioxide with different shape and size as precursors. In result, morphology of the barium titanate obtained was cubic (with rounded edges), regardless of the morphology of the titanium dioxide used, which indicated that the synthesis followed the dissolution-precipitation mechanism.

However, dependence of size of barium titanate on the size of titanium dioxide was observed. From the analysis of specific surface

area of titanium dioxide, followed explanation was concluded; specific surface area of titanium dioxide, which affects its dissolution rate, played a critical role in determining the crystal size of the barium titanate product.

In this research, reactivity difference between titanium precursors was also observed. Using titanium dioxide with small specific surface area required addition of strong base to complete synthesis reaction. However, pure barium titanate particles were synthesized using titanium dioxide with large specific surface area without addition of strong base.

Keyword: barium titanate, supercritical water, hydrothermal, dissolution–precipitation mechanism, size control

Student Number: 2008-21088